

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

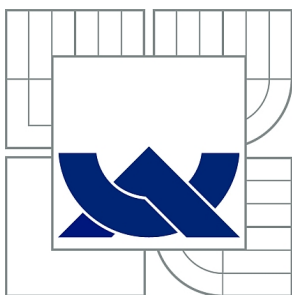
TECHNOLOGIE PÓROBETONU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

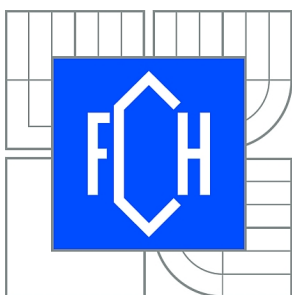
ANEŽKA BROTHÁNKOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TECHNOLOGIE PÓROBETONU

THE TECHNOLOGY OF AERATED CONCRETE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ANEŽKA BROTHÁNKOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0665/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Anežka Brothánková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Technologie pórobetonu

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše.

Praktické seznámení se s výrobou pórobetonu přímo ve výrobě.

Testování možností úpravy vstupního záměsu pórobetonové kaše s cílem ovlivnit požadované vlastnosti výsledného produktu.

Provedení laboratorních testů a testů v provozu.

Vyhodnocení experimentů, sepsání závěrečné práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Anežka Brothánková
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Technologie pórobetonu je neustále studovaným a rozvíjeným tématem z důvodu poptávky po stavebním materiálu zajišťujícím relativně vysoké pevnosti při nízké objemové hmotnosti. Tato bakalářská práce zkoumá vliv nahrazení části písku jinou křemičitou látkou – mikrosilikou, jelikož se předpokládá zvýšení mechanických pevností při stejné objemové hmotnosti. Mikrosilika obsahuje okolo 98 % amorfního oxidu křemičitého vysokého měrného povrchu, výrazně většího než je tomu u mletého písku. S větším povrchem oxidu křemičitého vzrůstá jeho reaktivita a tím i tvorba minerálu tobermoritu, který je v autoklávovaném pórobetonu nositelem pevnosti. Pro zkoumání vlivu nahrazení křemičitého písku mikrosilikou byly vybrány tři typy na základě jejich dostupnosti pro výrobu: mikrosilika Sikron a Elkem 971 U, mikrosilika Grace Davison byla testována pouze okrajově. U připravených zkušebních vzorků byla stanovena objemová hmotnost, pevnost v tlaku, fázové složení (RTG) a obsah tobermoritu (TG-DTA).

Abstract

The technology of aerated concrete is a topic that is permanently studied and developed because of the incessant demand for a building material which ensures relatively high strength at low volume weight. This bachelor's thesis examines the influence of replacing a part of sand with another silica material – microsilica. The increase of mechanical strength is expected at the same volume weight. Microsilica contents around 98 % of amorphous silicon oxide with a high specific surface area that is substantially higher than a specific surface area of a ground sand. The reactivity of silicon oxide increases with a higher specific surface area and also with the creation of a mineral tobermorite, which is the holder of the strength in autoclaved aerated concrete. Three types of microsilica were chosen to examine the influence of replacing a part of sand with microsilica according to their availability for manufacture: microsilica Sikron and Elkem 971 U, microsilica Grace Davison was tested only marginally. Tests were carried out to determine volume weight, compressive strength, phase composition (by X-Ray diffraction method), and the content of tobermorite (by TG-DTA method).

Klíčová slova

pórobeton, autokláv, výrobní směs, křemičitá látka, objemová hmotnost, pevnost v tlaku

Keywords

aerated concrete, autoclave, production mess, silica material, volume weight, compressive strength

Citace

BROTHÁNKOVÁ, A. *Technologie pórobetonu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením Ing. Tomáše Opravila, Ph.D. a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Anežka Brothánková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu své bakalářské práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za pomoc a odborné rady při vypracování této bakalářské práce. Zároveň patří dík Ing. Zdeňku Ovečkovi, technologovi společnosti Xella, s.r.o., za umožnění přípravy pórobetonu v praxi, za cenné a praktické rady. Dále bych ráda poděkovala projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, CZ.1.05/2.1.00/01.0012, za jehož podpory tato bakalářská práce vznikla.

OBSAH

Obsah.....	5
1 Úvod.....	6
2 Teoretická část.....	7
2.1 Historie.....	7
2.2 Suroviny.....	7
2.2.1 Maltoviny.....	8
2.2.2 Reaktivní plniva.....	9
2.2.3 Plynotvorné látky.....	11
2.2.4 Pomocné suroviny	12
2.2.5 Voda.....	12
2.3 Technologie pórobetonu	12
2.3.1 Autoklávování	14
2.3.2 Hydrotermální reakce	15
3 Cíl práce	18
4 Experimentální část.....	19
4.1 Použité suroviny.....	19
4.2 Analýza použitých surovin	20
4.3 Návrh receptury	20
4.4 Příprava zkušebních vzorků.....	21
4.5 Objemová hmotnost.....	23
4.6 Pevnostní charakteristika	24
4.7 Rentgenová difrakční analýza.....	25
4.8 Termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza.....	26
5 Výsledky a diskuse.....	28
5.1 Mikrosilika Elkem a Grace Davison.....	28
5.1.1 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku	28
5.1.2 Rentgenová difrakční analýza	30
5.1.3 Termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza	30
5.2 Mikrosilika Sikron	34
5.2.1 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku	34
5.2.2 Rentgenová difrakční analýza	35
5.2.3 Termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza	36
6 Závěr.....	38
7 Použitá Literatura	39
Použité zkratky a symboly.....	41

1 ÚVOD

Poptávka po lehkých a tepelně izolačních stavebních hmotách v dnešní době stále roste, a proto lehčený, pórovitý materiál autoklávovaný pórobeton nachází jedno z předních míst na trhu stavebnin. Příznivý poměr mezi mechanickými pevnostmi a objemovou hmotností je doplněn o další vlastnosti, jako vysoký standard tepelné izolace, objemová stálost, opracovatelnost a snadná manipulace. Stoupající zájem veřejnosti o ekologii zajišťuje ještě větší poptávku po lehčených surovinách typu pórobeton. Objem 1 m^3 surovin vystačí přibližně na 5 m^3 výsledného produktu pórobetonu, čímž se značně šetří suroviny, a tedy i energie potřebná na získání či zpracování těchto surovin.

Autoklávovaný pórobeton má před sebou zřejmě nadějnou budoucnost, což povede k rozvoji tohoto odvětví průmyslu, a tedy i k větší konkurenci mezi výrobci s nejkvalitnějšími, a přitom cenově dostupnými výrobky. Tato bakalářská práce se zabývá částečným nahrazením dosavadní používané křemičité látky – křemičitého písku – mikrosilikou.

Pro jakost a použitelnost pórobetonu je směrodatná zvláště minimální pevnost v tlaku, které má být vždy dosaženo, a maximální objemová hmotnost, která nemá být překročena. Zkouškám těchto vlastností bude nově připravený materiál s různým množstvím mikrosiliky podroben.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie

Počátek výroby pórobetonu sahá k roku 1924 do Švédska. Architekt Johan Axel Eriksson na Royal Institute of Technology ve Stockholmu poprvé připravil vysoce porézní materiál se skvělými izolačními vlastnostmi a s odolností vůči požáru. Tento výrobní proces nechal patentovat v průběhu roku 1924. V roce 1928 byla udělena licence na výrobu a hned další rok mohl Karel Carlen výrobu autoklávovaného pórobetonu zahájit. Na světě se zrodil první značkový stavební materiál, který kombinuje vynikající izolační schopnosti a snadnou zpracovatelnost (srovnatelnou se dřevem) spolu s pevnou konstrukcí a odolností vůči požáru a hnilobě. [1]

Z křemičitého písku i vápna byly v té době již stavební materiály vyráběny, J. A. Eriksson zavedl tvrzení parou, čímž pórobeton získal nám již známé vlastnosti.



Johan Axel Eriksson

Obr. 1

Johan Axel Ericsson – zavedení autoklávovaného pórobetonu. [2]

Autoklávovaný pórobeton byl úspěšně využíván v Evropě od dvacátých let minulého století, a to zejména v již zmíněném Švédsku, Dánsku a zemích bývalého Sovětského svazu. V Asii od let šedesátých. U nás byla zkušební výroba pórobetonu zahájena v roce 1958 v Plaveckém Štvtku (SR) a v roce 1959 v Zemianských Kostolanech (SR). Na obou místech byla využívána polská technologie UNIPOL. Technologie firmy SIPOREX vyrábějící pískový pórobeton na cementové bázi byla zakoupena v roce 1963 v Šaštínských Strážích (SR). [3]

Nyní se v Evropě nachází více než sto výrobních závodů v osmnácti zemích produkující okolo 20 milionu m³ pórobetonu za rok. [1]

2.2 Suroviny

Množství a druh jednotlivých surovin mají zásadní vliv na konečné vlastnosti pórobetonových tvárnic. Dosáhnouti co nejlepších pevností v tlaku při co nejmenší objemové hmotnosti je dáno právě správnou volbou vstupních surovin na základě jejich vlastností a hmotnosti. Kromě vody, která zaujímá výsadní postavení mezi surovinami, se používají čtyři základní druhy surovin, a to pojiva, reaktivní plniva, plynotvorné látky a suroviny pomocné. Jako pojiva se používají maltoviny – pálené vápno a portlandský cement, jako reaktivní plniva křemičité látky – křemičitý písek, popílky, strusky nebo jiná křemičitá látka. Jako plynotvorná látka se u nás používá hliníkový prášek. Suroviny pomocné regulují

technologický proces (např. látky regulující hašení vápna) a zlepšují některé vlastnosti výrobků.

2.2.1 Maltoviny

Mezi maltoviny je řazeno pálené vápno a portlandský cement.

2.2.1.1 Pálené vápno

Hlavní maltovinou je pálené vápno. Je třeba použít vzdušné, nehašené, jemně mleté vápno, jehož hydratační teplo hašení je využíváno pro technologický proces. Hašení probíhá podle rovnice [4]:



Vápno zaujímá důležité postavení mezi surovinami pórobetonu také pro jeho reakci s plynotvornou látkou [3]:



Vápno pro výrobu pórobetonu musí splňovat přesné požadavky, a to:

Tabulka č. 1

Požadavky na vápno použité do autoklávovaného pórobetonu [3]

Látka	Limitní množství	
Celkové CaO	Min. 90 %	
Ztráta žíháním	3 – 6 %	
Rychlost a teplota hašení	60 °C mezi 4 – 12 minutami	stanoveno pro 50 g vápna a 170 ml vody
MgO	Max. 3 %	
Sírníková síra	Max. 0,2 %	
Nerozhasitelné součásti	Max. 12 %	

Jedno z nejdůležitějších kritérií páleného vápna je celková alkalita udávající množství CaO (ve vyžíhaném stavu). Množství CaO v pórobetonu hraje významnou roli zejména při hydrotermálních reakcích a dále snižuje sedimentaci směsi. Začátek hašení vápna nesmí začít dříve než za 4 minuty od zamíchání, jinak by nastalo předčasné uvolňování plynu a zaschnutí hmoty před jejím zpracováním. [5]

Vápno musí být zároveň měkce až středně tvrdě pálené a nesmí obsahovat přepal. K přepalu a opožděnému hašení dochází v přítomnosti většího množství MgO, proto musí být i tento oxid kontrolován. Pevnost vyráběného pórobetonu je mimo jiné dána jemností namletého vápence. Dalším kritériem při výrobě je druh použitého vápence. Vápenec musí být stejnorodého chemického a mineralogického složení a pro výrobu těžen ze stálé lokality, aby jeho vlastnosti nebyly kolísavé. Právě nedodržení těchto vlastností či jejich kolísání způsobuje potíže při autoklávování, což je podstatou celého procesu výroby pórobetonu. [6]

2.2.1.2 Portlandský cement

Pro autoklávované pórobetony se používají cementy na bázi portlandského slínku, tedy CEM I. Cement je hydraulické pojivo, po reakci s vodou dochází k tunutí a tvrdnutí a cementový tmel se mění v cementový kámen. K tunutí a tvrdnutí může docházet na vzduchu i pod vodou. Ve vyschlém stavu cement zachovává svoji pevnost i při dlouhé expozici ve vodě. [7]

U výběru cementu se rozlišuje jednak druh použitého cementu (CEM I – V), který určuje mineralogické složení, a dále třída pevnosti, která udává minimální pevnost v tlaku po 28 dnech. Vyráběny jsou cementy s pevnostmi 32,5 MPa, 42,5 MPa a 52,5 MPa, přičemž se pro výrobu pórobetonu nejčastěji využívá CEM I 42,5 a 52,5, i když by stačil CEM I 32,5. Použití vyšších pevnostních tříd by mělo zajistit i v méně příznivých podmínkách (nižší teploty, při velkých vodních součinitelích) příznivý průběh tuhnutí a nabývání pevnosti cementu. [3]

Speciální požadavky pro volbu vhodného cementu jsou kladeny zejména na alkalické oxidy – draselný a sodný, jejichž množství by v rozpustné formě mělo být mezi 0,8 až 1,0 % K_2O a 0,2 až 0,5 % Na_2O . Alkalie příznivě ovlivňují vývoj plynu z hliníkového prášku, avšak jejich větší množství způsobuje nárůst nežádoucích výkvětů. Vhodnost daného cementu se snižuje při množství nedopalu větším než 2 %.

Vlastností cementu, kterou je nutno obzvláště kontrolovat, je doba tuhnutí cementu. Technologie výroby pórobetonu musí správně skloubit vývoj plynu s dobou tuhnutí cementu. Pokud by k tuhnutí cementu došlo příliš brzy, větší vývoj plynu by způsobil narušení struktury pórobetonu, únik plynné látky a s tím spojeno zvětšení objemové hmotnosti a vznik trhlinek na povrchu, tedy znehodnocení výrobku. Začátek tuhnutí cementu by se měl pohybovat okolo 1 až 3,5 hodin, doba tuhnutí by neměla překročit 5 až 6 hodin, vše ale záleží na zvolené technologii. Případně je možné vhodnou volbou příměsí ovlivnit vlastnosti cementu. [6]

Stejně jako u vápna je zároveň kladen důraz na konstantní složení cementu. Při větších výkyvech by se muselo měnit množství pomocných látek, a to by mělo nepříznivý účinek na výrobu pórobetonu rovnoměrné jakosti.

2.2.2 Reaktivní plniva

Plniva pro výrobu pórobetonů mohou být různá. Nejčastěji se však využívá křemičitého písku, dále pak mohou být využity vysokoteplotní elektrárenské popílký nebo další suroviny obsahující oxid křemičitý.

2.2.2.1 Křemičitý písek

Písky se do autoklávovaných pórobetonů používají různé, a to např. říční, pískovcové, v České republice se používají písky váte a písky odpadající při plavení kaolinu.

Doporučená kritéria pro křemičité písky jsou:

Tabulka č. 2

Požadavky na křemičitý písek použitý do autoklávovaného pórobetonu [3]

Látka	Limitní množství
SiO_2	Min. 90 %
K_2O a Na_2O ve formě slídy a živců	Max. 1,5 %
Na_2O rozpustné ve vodě	Max. 0,2 %
Slída	Max. 0,5 %
Vápenec	Max. 20 %
Jíl	Max. 1,5 %
Jílovitost písku	Max. 3 %
Specifický povrch	Min. $200 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

Při vyšším obsahu slídy nastává sklon k výkvětům, jakost se dále snižuje přítomností pyritu, síranů, organických látek, dřeva, kořínků, jiných rostlinných zbytků. Jíly mohou kladně přispívat k průběhu hydrotermálních reakcí, nemohou však být hrudkovité a při obsahu větším než je doporučeno (1,5 %) zpomalují tuhnutí směsi, snižují pevnost pórobetonu a v některých případech způsobují trhliny ve výrobcích. Vysoké nároky jsou kladeny i na alkálie, které písek může obsahovat pouze ve velmi malé míře. Jemnost písku je důležitá pro zintenzivnění hydrotermálních reakcí a zároveň snížení sedimentace ještě nezatuhlé směsi. Největší zrna křemičitého písku by měla být 2 mm. Alespoň 70 až 80 % zrn by mělo propadnout sítem 0,5 mm. [6]

2.2.2.2 Vysokoteplotní popílký

Některé z pórobetonářských závodů místo křemičitého písku používají vysokoteplotní elektrárenské popílký. Zpracováním popílků v pórobetonu se zabývá např. firma Porfix.

Popílký jsou minerální zbytky vznikající při spalování tuhých paliv. Do pórobetonu se popílký používají díky velkému zastoupení amorfního oxidu křemičitého ve formě sklovité fáze, která způsobuje i vysokou aktivitu a reaktivnost SiO_2 , mnohem větší než u křemičitého písku. Výhodou použití elektrárenského popílků je i nižší objemová hmotnost a ekologie zpracování odpadních popílků, které by jinak skončily na skládce. [7]

Použití vysokoteplotních popílků ovšem z výroby pórobetonu ustupuje, jelikož elektrárny přecházejí na fluidní spalování. Tyto fluidní popílký zatím není možné využít pro výrobu autoklávovaného pórobetonu z důvodu absence normy, která by jejich použití upravovala.

2.2.2.3 Mikrosilika

Mikrosilika je amorfním minerálním materiálem vyznačujícím se vysokým zastoupením oxidu křemičitého. Získává se buď jako druhotný produkt některých hutnických provozů, nebo velmi jemným mletím křemene. Obsahuje až 98 % amorfního SiO_2 . Z mnoha aspektů se předpokládá zlepšení některých vlastností autoklávovaného pórobetonu částečným nahrazením křemičitého písku právě mikrosilikou.

Mikrosilika se vyznačuje mimořádně velkým měrným povrchem – 15 000 až 30 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Získává se ve tvaru kulovitých zrn, z 95 % o průměru menším jak 1 μm . Při poklesu velikosti částic, stejně jako u jemněji mletého písku, roste množství vody, ve kterém se částice rozplavují. I částečná náhrada písku mikrosilikou tedy vyžaduje přídavek vody. Druhou možností je použití mikrosiliky v kombinaci se superplastifikátorem nebo přídavkem suroviny omezující množství potřebné vody. [8]

V cementářských výrobcích mikrosilika působí jak po chemické, tak i fyzikální stránce. Pucolánovou reakcí, tedy hydratací portlandského cementu, je produkováno mnoho sloučenin zahrnující C-S-H gel ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) a hydroxid vápenatý. C-S-H gel je známý jako nositel pevnosti v betonu. Mikrosilika reaguje s CH (hydroxidem vápenatým) za vzniku dalšího C-S-H gelu. Přínos této reakce je dvojitý: zvýšení pevnosti v tlaku – vazba mezi cementovou pastou a hrubými částicemi vzrůstá, a zvýšení chemické odolnosti – C-S-H gel je odolnější vůči napadání agresivními chemikáliemi.

Fyzikální přínos mikrosiliky spočívá ve velmi rozdílné velikosti částic mikrosiliky a cementu. Více než stokrát menší zrna mikrosiliky vyplňují prázdná místa mezi částicemi cementu, která vytvořila voda. Mikrostruktura cementu houstne a nepropustnost roste z důvodu snižování množství a velikosti kapilár, které normálně umožňují zamořujícím látkám pronikat do cementu. [9]

Použití mikrosiliky do (obyčejného) betonu tedy zvyšuje pevnost daného betonu i při současné redukci dávky cementu, zvyšuje trvanlivost betonu a odolnost vůči působení agresivních činitelů vnějšího prostředí, omezuje alkalický rozpad kameniva, snižuje rychlost karbonatace povrchových vrstev betonu, kohezi zlepšuje soudržnost čerstvého betonu. [7] a [10]

V neposlední řadě mikrosilika betonu dodává vysokou elektrickou rezistivitu, což společně se znemožněním transportu chloridů ochraňuje případnou ocelovou výztuž od koroze. [11]

Využití mikrosiliky v cementářském průmyslu není zcela novým objevem. V padesátých letech minulého století prof. Bernard zahájil výzkum zatím nepoužívaného materiálu na norském technologickém institutu. Publikace vyšla roku 1952 s názvem Betongen i Dag (v překladu z norštiny: Všední beton). [10]

Tyto příznivé vlastnosti po přidavku do betonu mohou být určitým vodítkem pro použití mikrosiliky do autoklávovaného pórobetonu.

Podle českých norem platí přesná pravidla pro použití mikrosiliky do betonu. Je třeba zjistit, jakým způsobem bude mikrosilika ovlivňovat vlastnosti pórobetonu, čímž se zabývá právě tato bakalářská práce. Předpokládá se, že nahrazení určitého množství křemičitého písku mikrosilikou povede k větším pevnostem autoklávovaného výrobku při nižší objemové hmotnosti. Výsledky zkoumání jsou zpracovány v experimentální části této bakalářské práce.

2.2.3 Plynotvorné látky

Kromě hliníkového prášku je možné použít i další látky způsobující nakypření směsi, např. vápník, zinek, hořčík, baryum a lithium. Nejčastěji se však používá hliník, a to v množství 250 až 500 g na 1 m³ pórobetonu. [7]

Nakypření vzniká díky vodíku, který se získá reakcí hliníku s alkáliemi vyskytujícími se ve směsi za přítomnosti vody. Jako příklad je uvedena reakce hliníku s hašeným vápnem [3]:



Pro použití hliníkového prášku také existují jisté normy:

Tabulka č. 3

Požadavky na hliník použitý do autoklávovaného pórobetonu [3]

Látka	Limitní množství
Aktivní hliník	min. 94 %
Specifický povrch	700 až 1200 m ² ·kg ⁻¹
Tuk	max. 1,3 %
Vlhkost	min. 0,2 %

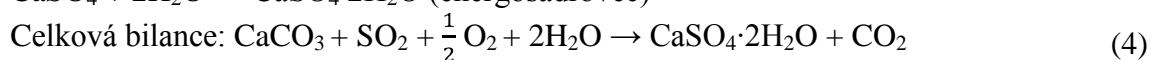
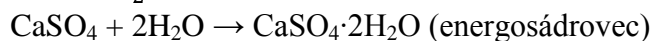
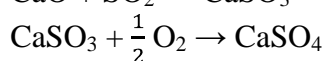
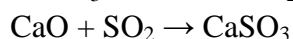
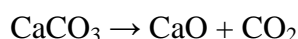
Vlastnosti daného hliníkového prášku nesmí příliš kolísat (stejně jako vlastnosti ostatních surovin), aby nebylo nutné neustále měnit poměr mezi dalšími surovinami. Zároveň se má hliníkový prášek skládat z převážně stejně velkých stříbrošedých částic rovnoměrného tvaru. Pro rovnoměrné vyvíjení vodíku v celé formě je třeba, aby byly částice přibližně stejné velikosti, měrného povrchu, a tedy aby neobsahovaly příliš velké částice ani kulovitá zrna.

Při skladování či převozu hliníkového prášku hrozí samovznícení, a proto je při mletí běžně přidáván minerální olej nebo jiné tuky. Ve výrobě se pak mastný povrch odstraňuje přidáním odmašťovacího silně alkalického prostředku, který mastnotu odstraní a hliníkový prášek je schopný vstoupit do reakce vývoje plynné látky. [6]

2.2.4 Pomocné suroviny

Mezi ostatní suroviny, které pro výrobu pórobetonu nejsou třeba ve velké míře, ale jsou zároveň pro danou výrobní technologii nezbytnou součástí, se řadí regulátory ovlivňující mnoho vlastností pórobetonové směsi v průběhu procesu výroby i vlastností hotového výrobku.

Pro zpomalení tuhnutí portlandského cementu, a tedy i celé směsi je používán energosádrovec, chemickým složením dihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jeho použití přispívá mimo jiné ke zlepšení pevnosti materiálu a současně snižuje nebezpečí sedimentace směsi. Další výhodou je jeho reakce s nadbytečným portlanditem. Energosádrovec je získáván jako odpadní látka odsiřováním spalín z tepelných elektráren pomocí vápna. [12] a [13]



Dále je využívána sádra (hemihydrát síranu vápenatého) nebo anhydrit pro zpomalení tuhnutí směsi zpožděním průběhu hašení vápna, tedy pro koordinaci s vývojem plynu z hliníkového prášku. Zároveň podporuje vznik tixotropní struktury a hotový výrobek lépe odolává mrazu. Jemnost mletí musí odpovídat jemnosti cementu. [7]

Přídavek hydroxidu sodného zvyšuje alkalitu směsi potřebnou pro plné využití hliníkového prášku, chemicky aktivuje zrna křemičité látky, ale zkracuje dobu tuhnutí cementu.

Opětovným využitím krystalizačních zárodků z přerostových kalů se docílí zefektivnění celé výroby. Neautoklávované části, které musely být ořezány, se vrací zpět na začátek výrobního procesu a přispívají ke zvětšení pevnosti, resp. zkrácení doby autoklávování. Částečně je možné využít i pomleté autoklávované pórobetonové zbytky.

Jak již bylo u plynotvorných látek zmíněno, s použitím hliníkového prášku je třeba do směsi přidat odmašťovací silně alkalický prostředek na odmaštění mastnoty, která je třeba pro bezpečné skladování a převoz hliníkového prášku.

2.2.5 Voda

Pro výrobu autoklávovaného pórobetonu se nejčastěji používá voda pitná, jelikož splňuje požadavky na nízký obsah chloridů, který je nezbytný, a má přibližně neutrální reakci. V praxi se ovšem často využívá povrchová voda z vodních toků nebo kondenzát z autoklávování pórobetonu, který bývá silně alkalický. Voda je k sypké směsi přidávána ohřátá na 35 až 59 °C. [3]

2.3 Technologie pórobetonu

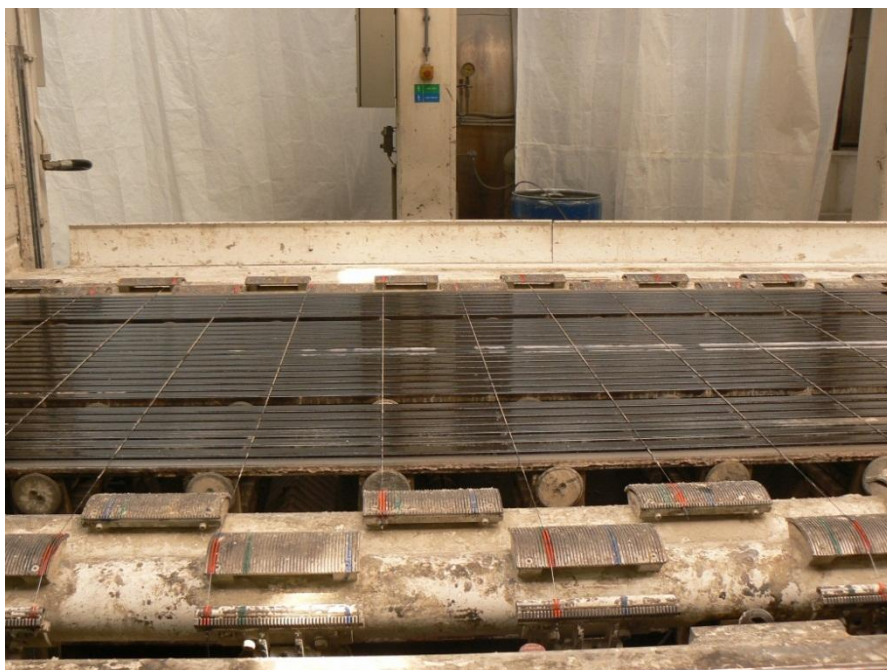
Technologie výroby autoklávovaného pórobetonu se firma od firmy, často i závod od závodu, liší. Základní postup však zůstává stejný, výkyvy od základního postupu nastávají pro získání kvalitnějšího výrobku, co se týče pevnosti v tlaku, nízké objemové hmotnosti, tepelné izolačnosti, objemové stálosti, nízké navlhavosti, nasákavosti, vysoké trvanlivosti (odolnosti vůči možným vlivům působícím na stavbu), nekolísání jakosti výrobků atd. Velmi důležitá ovšem zůstává konečná cena výrobku.

Nejdříve je třeba zhomogenizovat sypké suroviny, křemičité látky se melou a smíchávají s páleným vápnem, někdy i s portlandským cementem a dalšími přísadami. Homogenní jemně mletá směs se dále mísí s vodou a přerostovými kaly na tekutou kaši a po přidavku plynotvorné látky se kaše vylívá do forem. Nakypření, kynutí a zatuhnutí, tedy zrání hmoty, probíhá po dobu několika hodin (viz obr. 2). Zatuhlá hmota se ořeže na potřebné tvary (řezačka viz obr. 3) a autoklávuje se. Některé technologie (dnes již méně časté) místo autoklávování ponechají prefabrikáty vyzrát po dostatečnou dobu na skládkách, kde ustálí svůj objem a nabydou dostatečné pevnosti.



Obr. 2

Zrání hmoty probíhá po dobu několika hodin při stálé teplotě okolo 65 °C



Obr. 3

Řezačka vyzrálého pórobetonu (před autoklávováním)

Pro naplynění směsi se v našich zemích užívá hliníkový prášek. Při vysoké jakosti (tedy co největší jemnosti) je možné vyvinout z 1 g hliníku při normálním tlaku a teplotě asi 1,25 l vodíku. Průběh reakce dle rovnice: [3]



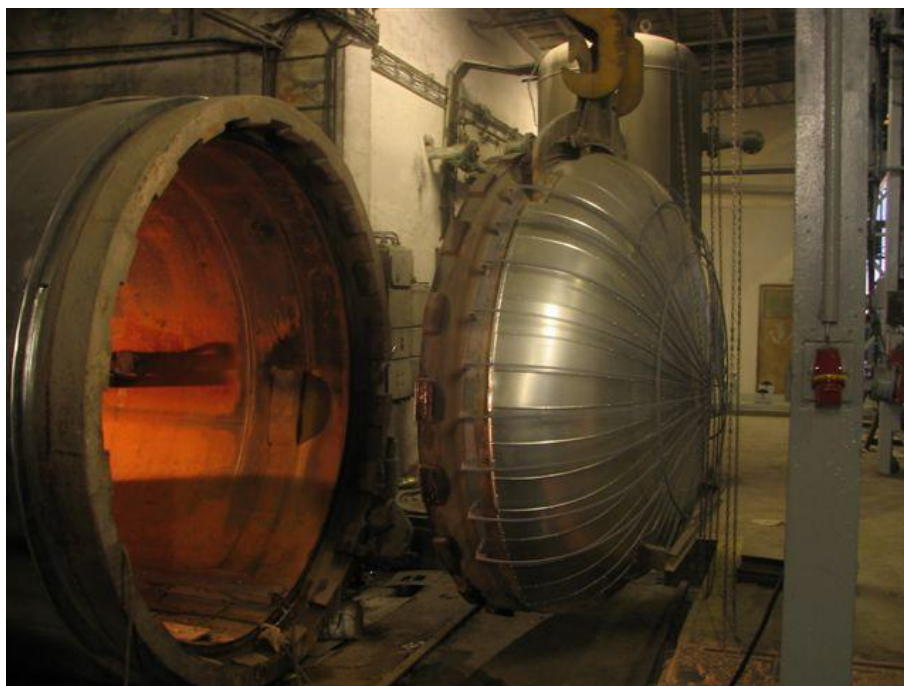
závisí na čistotě, jemnosti prášku, tvaru a velikosti zrn, teplotě, která bývá vyšší, a na pH prostředí tedy míře alkálií, se kterými hliníkový prášek reaguje. Běžná spotřeba prášku činí asi 250 až 500 g·m⁻³. Dostatečné množství vápna či hydroxidu sodného zaručují vývin veškerého vodíku, který je hliníkový prášek schopen poskytnout.

Vývoj plynu by měl nastat po 1 až 2 minutách, největší poté po 8 až 10 minutách. Celková reakce vzniku plynu by neměla trvat déle než 16 až 20 minut. [6]

2.3.1 Autoklávování

Pro neschopnost odběru vzorku z průběhu autoklávování přesně nevíme, pouze na základě známých poznatků a studií předpokládáme, jakým způsobem celý proces probíhá, které minerály postupně vznikají a jaké podmínky je tedy třeba nastavit.

Při autoklávování postupně vznikají různé druhy kalciumsilikáthydrátů. Z teorie REBINDERA vyplývá, že pokud hydrotermální syntézy probíhají výhradně přes tekutou fázi, potom má na vznik minerálů zásadní vliv rozpustnost použitých základních složek. Rozpustnost Ca(OH)₂ se zvyšující se teplotou silně klesá, zatímco u SiO₂ se výrazně zvyšuje. Optimální vzájemně si odpovídající rozpustnost složek se nachází kolem průsečíku těchto dvou rozpustností, kdy se SiO₂ i Ca(OH)₂ rozpouští téměř stejně. Průsečík se nachází v rozmezí teplot 174 – 193 °C, záleží ovšem na formě použitého SiO₂. Rozpustnosti látek se často korigují různými přísadami. Správný poměr SiO₂ a Ca(OH)₂ a vhodně zvolené podmínky umožní vznik pevnější prostorové makrostruktury.



Obr. 4

Autokláv firmy DEFEKTOSPOL SK s.r.o. [14]

Technologie autoklávování probíhá ve čtyřech krocích: vakuování, vzestup, výdrž a pokles. Po vakuování dochází ke zvýšení tlaku a zahřívání výrobků nasycenou vodní parou. Výrobky zavážené do autoklávu by měly mít co nejvyšší teplotu, aby nedocházelo k tzv. termickým trhlinám v důsledku rozdílu teplot. Tlak se zvyšuje nasycenou vodní parou až do dosažení asi 1,0 – 1,3 MPa, což odpovídá podle stavové rovnice pro vodní páru teplotě okolo 190 °C.

Při izotermním ohřevu, za připouštění menšího množství čerstvé vodní páry, dochází k vlastní reakci mezi SiO_2 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Největší problémy izotermního ohřevu nastávají při kolísání tlaku. Další narušení výrobku vedoucí k destrukci nastává použitím nevhodných surovin. Jednou z nejčastějších příčin je přítomnost přepáleného CaO , MgO , které se až dodatečně v autoklávu rozhašují, opožděně hasí a zvětšuje se objem, který způsobuje vznik trhlin. Narušení výrobku nastává nejčastěji vodorovně nebo na povrchu, kde zapříčiní odprýskávání povrchových vrstev.

Pokles tlaku a teplot se provádí postupně. Při rychlé změně dochází k obrovským tlakům působícím uvnitř pórobetonové masy vedoucí k popraskání a vzniku termických trhlin zvláště u výrobků větších rozměrů.

Po vyvezení výrobků z autoklávu dochází k chlazení již za atmosférického tlaku. Z důvodu izolačních vlastností zůstává uvnitř materiálu mnohem vyšší teplota než na krajích a výměna tepla probíhá pomaleji.

Celý proces autoklávování trvá asi 12 – 14 hodin, přičemž nejdéle trvá izotermní proces (6 – 10 hodin). Doba mimo jiné závisí na objemové hmotnosti výrobku, pokud je vyšší, čas se prodlužuje. [6]



Obr. 5

Skladování pórobetonu

2.3.2 Hydrotermální reakce

Reakce, které dávají vzniknout minerálům důležitým pro svoji pevnost a prostorovou strukturu, probíhají v autoklávu při izotermním ohřevu (při teplotě vodní páry 174 – 193 °C,

což odpovídá 0,8 – 1,3 MPa, jak vyplývá ze stavové rovnice). Vhodné podmínky dají vznik mnoha typům kalciumsilikáthydrátů požadovaných vlastností.

Průběh reakcí a typ minerálů, který reakcemi vzniká, ovlivňuje nejen teplota a tlak, ale mnoho dalších aspektů, jako je chemický charakter výchozích látek (zejména reaktivita SiO_2), C/S poměr (poměr aktivního SiO_2 / aktivní CaO), specifický povrch látek, fyzikální struktura výchozích látek, množství záměsové vody, druhu přímíšenin a přítomnosti katalyzujících látek, době trvání hydrotermální reakce. [6]

Studie autoklávovaného pórobetonu podrobeného rentgenovému záření ukázaly, že minerály podobné tobermoritu jsou v produktu zastoupeny nejvíce. 11 Å tobermorit vzniká za vhodných podmínek z SiO_2 , CaO a vody, jeho chemickým vzorcem je $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Reakční produkt je směs krystalického, semikrystalického a téměř amorfního tobermoritu. [15]



Obr. 6

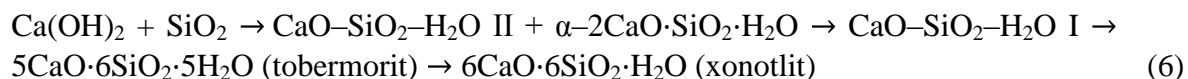
Tobermorit FOV 3 mm [16]

Nejčastěji se však nachází ve formě destičkových resp. lístečkových nebo někdy latkovitých krystalků, asi 1 μm velikých. Při použití reaktivnější křemičité látky krystalizoval tobermorit nejochotněji ze začátku autoklávování, avšak na konci autoklávovacího procesu zůstalo množství C-S-H gelu nezreagovaného. S méně reaktivnější křemičitou látkou tobermorit pokračoval v krystalizaci až do konce a jeho konečné množství bylo větší než při použití reaktivnější křemičité látky. [17]

Tobermorit, společně s CSH I, jsou považovány za hlavní nositele pevnosti v autoklávovaném pórobetonu, jsou to tedy kalciumsilikáthydráty, jejichž molekulární C/S poměr se blíží hodnotě 1.

Při hydrotermální reakci se nejdříve tvoří kalciumhydrosilikát CSH II a menší množství C_2SH , které vzniká pouze při relativním nadbytku CaO, což je pouze na začátku autoklávování. Aktivováním celého křemičitého povrchu se počáteční produkty dostávají znovu do reakce, způsobí vznik minerálů s již nižším obsahem CaO, a to CSH I. Po 3 až

9 hodinách postupně vzniká minerál tobermorit. Po 20 – 72 hodinách autoklávování, při dostatečném množství CaO (vysokém C/S poměru), vzniká xonotlit, který je stálý za podmínek tlakového paření, avšak nepřináší pevnost pórobetonu jako minerál tobermorit. Jeho vznik je tedy v pórobetonu nežádoucí.



Za určitých podmínek při hydrotermálních reakcích vznikají minerály gyrolit, afwillit, hillebrandit, trikalciúmsilikáthydrát. Obecně platí, že čím vyšší je teplota a doba autoklávování, tím je nižší obsah vázané vody v hydrosilikátu. Dále také platí, že množství SiO₂ sloučeného při hydrotermálních reakcích je úměrné velikosti povrchu křemenného písku, době a teplotě autoklávování. [6]

3 CÍL PRÁCE

Bakalářská práce zkoumá technologii výroby pórobetonu a klade si za cíl zlepšení mechanických i tepelně izolačních vlastností výrobků, proto v technologii nahrazuje část písku jinou křemičitou látkou – mikrosilikou.

Prokazatelně větší pevnost dává výrobek s větším obsahem minerálu tobermoritu (chemickým složením $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Pro vznik dostatečného množství tobermoritu je třeba disponovat surovinami obsahující reaktivní CaO i SiO_2 , které jsou schopny se při podmínkách autoklávování rozpustit a vytvořit postupně daný minerál. Předpokládá se, že částečným nahrazením písku mikrosilikou se získá větší množství rozpuštěného reaktivního SiO_2 . Jednotlivá zrna mikrosiliky jsou menší než u písku a s mnohem větším měrným povrchem, tedy schopny rozpustit se lépe než hrubší zrna písku.

Dosažené výsledky budou hodnoceny především dle dosažených pevností v tlaku, podle poměru objemové hmotnosti k pevnosti, ale také z hlediska fázového složení výrobku. Objemová hmotnost byla předem stanovena na $350\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a receptura nastavena pro dosažení dané objemové hmotnosti.

Vypracování experimentální části bylo umožněno společností Xella CZ, s.r.o., která poskytla své přístroje, suroviny i prostory výrobního závodu v Hrušovanech u Brna. Z důvodu ochrany obchodního tajemství výrobků YTONG společnosti Xella CZ, s.r.o. není možné zveřejnit konkrétní číselné údaje. Údaje zveřejněné v bakalářské práci jsou dostatečné pro pochopení dané problematiky.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité suroviny

Surovina:	Přibližné zastoupení oxidů:		Další charakteristika:
Portlandský cement	65 % 20 % 5 % 3 %	CaO (1,4 % volného CaO) SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	CEM I 52,5 <i>Dodavatel:</i> Českomoravský cement, a.s., Mokrá u Brna <i>Měrný povrch:</i> kolem 4300 cm ² ·g ⁻¹
Křemičitý písek	92 % 4 % 2 %	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Na ₂ O + K ₂ O	<i>Z lokality:</i> Bzenec
Vápno	92 % 0,5 % 1,5 %	CaO (volné vápno 84 %) MgO SiO ₂	<i>Z lokality:</i> Vitošov
Energosádovec			
Voda			Pitná voda
Hliníkový prášek + Altaran S 8			Jemně mletý hliníkový prášek D50 (50 % částic do velikosti 30 μm) + mýdlový přípravek
Mikrosilika Sikron MT 300	99,3 % 0,3 % 0,1 % 0,1 % 0,05 % 0,03 %	SiO ₂ Al ₂ O ₃ CaO + MgO Na ₂ O + K ₂ O TiO ₂ Fe ₂ O ₃	<i>Sypná hmotnost:</i> 0,72 g·cm ⁻³ <i>Specifický povrch (Blaine):</i> 0,55 m ² ·g ⁻¹ <i>Násypná hmotnost:</i> 0,72 kg·dm ⁻³ <i>Vzhled:</i> bílý jemný prášek
Elkem Mikrosilika 971 U	97 – 99 % ≤ 0,1 %	SiO ₂ chloridů	<i>Měrný povrch:</i> 20 m ² ·g ⁻¹ <i>Násypná hmotnost:</i> 0,25 – 0,35 kg·dm ⁻³ <i>Vzhled:</i> světle šedý prášek, nekompatovaný
Mikrosilika Grace Davison	96,2 %	SiO ₂	<i>Měrný povrch:</i> 171 m ² ·g ⁻¹ <i>Vzhled:</i> bílý velmi jemný a lehký prášek

4.2 Analýza použitých surovin

Vlastnosti výše uvedených surovin se kontrolují v laboratořích výrobního závodu. Stanovuje se hned několik věcí. Pro portlandský cement zejména počátek a doba tuhnutí cementu, alkalita cementu a měrný povrch dle Blaina. Dále je stanovována alkalita a reaktivita vápna (maximální teplota hašení vápna a doba hašení). V neposlední řadě je třeba provést síťový rozbor dané výrobní směsi a stanovit její alkalitu.

Mikrosiliky Elkem a Grace Davison jsou křemičitými úlety, disponují tedy vyšším měrným povrchem než mikrosilika Sikron, která je křemennou moučkou získanou mletím křemenného písku a následným vzduchovým rozříděním. Mikrosilika Grace Davison se vyznačuje mimořádně velkým měrným povrchem i pro křemičité úlety. Různé druhy mikrosilik byly použity zejména pro porovnání vlastností pórobetonu v závislosti na jejich rozdílné velikosti měrných povrchů.

4.3 Návrh receptury

Množství suchých komponent, vody i hliníkového prášku pro přípravu směsi ke kynutí a následnému autoklávování bylo navrženo s cílem získání objemové hmotnosti $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Poměr surovin má vysoký vliv nejen na objemovou hmotnost výrobku, ale i na mechanickou pevnost. Dalším faktorem ovlivňujícím kvalitu výrobku je teplota, kterou je nutno dodržovat na předepsaných hodnotách.

Pro zjištění ideálního množství mikrosiliky, které způsobí nejvyšší pevnost výrobku, byl písek mikrosilikou nahrazován v procentech – 3, 10, 15 a 20 %, a pevnost byla testována na lisu Zwick Roell.

Podmínky přípravy vzorků byly nastaveny tak, aby co nejvěrohodněji odpovídaly podmínkám ve výrobě, až na jednu výjimku – kaly. Kaly označují rozplavené odřezky ještě neautoklávovaného pórobetonu, jinými slovy přerosty, které se po rozplavení vrací zpět do výroby. Kaly se používají z hlediska bezodpadové technologie, při přípravě vzorků s nimi nebylo pracováno z důvodu nestálého složení kalů.

Vzhledem k rozměru forem $15 \times 15 \times 15 \text{ cm}$, což je 3375 cm^3 , a objemové hmotnosti $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ bylo vypočteno množství jednotlivých surovin.

Množství suchých složek (křemičitá látka, cement, vápno, energosádovec):

$$m = \rho \cdot V = 350 \cdot 10^{-3} \cdot 15^3 = 1181,25 \text{ g} \quad (7)$$

Hmotnost suchých složek byla zaokrouhlena na nižší hodnotu 1150 g z důvodu možného přetečení směsi při zrání v sušárně.

Vodní součinitel pro objemovou hmotnost $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$: $w = 0,76$

$$w = \frac{m_{\text{vody}}}{m_{\text{suchých složek}}} \quad (8)$$

Množství vody: $m_{\text{vody}} = w \cdot m_{\text{suchých složek}} = 0,76 \cdot 1150 = 874 \text{ ml} \quad (9)$

Pro přípravu vzorků bylo operováno se zaokrouhleným objemem vody: 880 ml. Při přidávku mikrosiliky bylo třeba dodat větší množství vody, nejvyšší při nahrazení 20 % písku mikrosilikou, a to o 25 % vody více (celkem 1100 ml).

Množství hliníkového prášku přepočteno z množství 2,8 kg, které se používá ve výrobě pro formy o objemu 6,5 m³:

$$m_{Al} = \frac{15^3 \cdot 10^{-6} \cdot 2,8}{6,5} = 0,00145 \text{ kg} = 1,45 \text{ g} \quad (10)$$

4.4 Příprava zkušebních vzorků

Vzorky byly připravovány do forem tvaru krychle o hraně délky 15 cm. Bylo postupováno následujícím způsobem:

Sypké suroviny byly naváženy v předepsaných množstvích a ještě za sucha homogenizovány. Dále byly intenzivně rozmíchány v asi 500 ml vody v míchačce značky Kitchen Aid. Nahrazení písku větším množstvím mikrosiliky vyžadovalo větší přidavek vody, který byl určován dle konzistence směsi. Nejvíce vody bylo třeba při nahrazení 20 % písku, a to o asi 300 ml.



Obr. 7

Míchačka Kitchen Aid

Zbytek vody (asi 380 ml) byl použit pro rozplavení hliníkového prášku s odmašťovacím prostředkem značky Altaran S 8 (dodávaného společností Chemotex a.s.), kterého bylo použito pouze nezbytné množství, aby roztok příliš nepěnil, ale aby došlo k odmaštění hliníkového prášku. Roztok hliníkového prášku byl přilít k rozmíchaným surovinám ve vodě a následně znovu intenzivně míchán po dobu 40 s na laboratorní míchačce. Takto vzniklá směs byla vlita do nahřáté a vymazané formy a umístěna do laboratorní sušárny. K největšímu kynutí docházelo po 5 až 15 minutách, po asi 3 hodinách byl vzorek dostatečně ztuhlý na vyjmutí ze zracího pole v sušárně a z formy. Poté byl vzorek společně s komerčně vyráběnými výrobky YTONG umístěn do autoklávu.

U několika prvních vzorků nebyl doladěn postup přípravy pro podmínky v laboratoři, a to zejména co se týče rozplavení hliníkového prášku. Na obrázku č. 8 je zobrazen jeden

z prvních vzorků, u kterého jsou patrné nerovnoměrné velikosti a rozmístění pórů. Zároveň došlo k nedostatečnému vymazání formy i nižšímu nakynutí než bylo předpokládáno.

Oproti tomu na obrázku č. 9 je již vzorek správného rozmístění pórů a vyjmut z dostatečně vymazané formy.



Obr. 8

Nerovnoměrně rozmístěné póry v pórobetonovém vzorku před autoklávováním, nedostatečné nakynutí a špatně vymazaná forma



Obr. 9

Již rovnoměrně rozmístěné póry v neautoklávovaném pórobetonovém vzorku, dostatečné nakynutí i dobře vymazaná forma

Po autoklávování vzorky změnily nejen svoji pevnost, ale došlo i k barevné změně z důvodu fázových přeměn. Rozdíl ve vzhledu autoklávovaného a neautoklávovaného pórobetonu je znatelný z obrázku 9 a 10, jedná se o stejný vzorek.



Obr. 10

Autoklávovaný pórobetonový vzorek

4.5 Objemová hmotnost

Typy komerčních výrobků autoklávovaného pórobetonu jsou určovány právě jejich objemovou hmotností, které se většinou pohybují v rozmezí 350 až $700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, přičemž nejvíce používané jsou $400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Obecně jsou objemové hmotnosti nízké. Pro speciální použití se zřídka vyskytují i objemové hmotnosti nižší či vyšší. Objemová hmotnost zpravidla určuje všechny ostatní vlastnosti – tepelně izolační, mechanické vlastnosti, závisí na ní značka pórobetonového výrobku. Se zvýšením objemové hmotnosti se zpravidla zvýší i pevnost v tlaku a součinitel tepelné vodivosti. Tolerance odchylky objemové hmotnosti je $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, čehož všechny připravené vzorky dosáhly. Celková objemová hmotnost bývá o něco větší z důvodu určité vlhkosti ve výrobcích, za ustáleného stavu u pískového pórobetonu obvykle 6 %, u popílkového 9 %.

Objemová hmotnost se určuje gravimetricky z vysušených pórobetonových krychlí o délce hrany 10 cm. Sušení probíhá po dobu 36 hodin za teploty 105°C . Vzorky byly nařezány na řezačce pro autoklávované pórobetonové vzorky (viz obrázek č. 11) na přesné krychle, které byly po vysušení zváženy na laboratorní váze. Objemová hmotnost byla vypočtena dle vztahu:

$$\rho = \frac{m}{V} [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}] \quad (11)$$

Objemové hmotnosti všech vzorků viz Výsledky a diskuse.



Obr. 11

Řezačka autoklávovaných zkušebních těles

4.6 Pevnostní charakteristika

U pórobetonových výrobků se nejčastěji určuje pevnost v tlaku, dále se někdy stanovuje pevnost v tahu za ohybu a modul pružnosti. O pevnostech však nejlépe vypovídá právě pevnost v tlaku, která je definována poměrem mezi největší dosaženou silou a průřezovou plochou zkušebního tělesa v okamžiku porušení. Udává se v MPa. [7]

$$f_c = \frac{F}{A_c} \text{ MPa} \quad (12)$$

F – nejvyšší dosažená síla ve zkušebním stroji (N)

A_c – průměrná tlačná plocha krychle (mm^2)

Jak již bylo zmíněno dříve, závisí zejména na objemové hmotnosti výrobku, nemalý vliv má i velikost a rozmístění pórů a pevnost stěn makropórů. I při změně obsahu vlhkosti je pevnost v tlaku proměnlivá, stejně tak při rozdílném tvaru a velikosti zkušebních těles a při změně směru působící síly.

Vzhledem k mnoha aspektům ovlivňujícím pevnost byly určeny podmínky, za kterých se provádí pevnostní zkoušky, které udává norma ČSN EN 679 [3]. Pevnost v tlaku je porovnávána na krychlích o hraně 10 cm, vysušených na vlhkost 6 ± 2 hm. %, při působení napětí ve směru kolmém na směr narůstání hmoty. Se zvětšující se vlhkostí klesá pevnost

nejprve rychle, poté pozvolněji. Při praktické vlhkosti (okolo 6 % hmotnostních) bývá pokles pevnosti až o 15 až 20 %.



Obr. 12

Lis Zwick Roell pro měření pevnosti v tlaku

Pevnost v tlaku zkušebních těles byla zkoumána na lisu Zwick Roell na tělesech tvaru krychle o hraně 100,0 mm. Ze získané největší dosažené síly F v jednotkách kN byla dopočtena pevnost v MPa.

Pro možnost porovnání pevností jednotlivých vzorků byla pevnost a objemová hmotnost převedeny na číslo A-zahl používané společností Xella, s.r.o. Pro dosažení vysokých hodnot A-zahl, tedy vysokých pevnostních charakteristik, je třeba dodržet správný C/S poměr ($\text{CaO} : \text{SiO}_2$). Nedodržení optimálního C/S poměru (nadbytek CaO či SiO_2) vede ke snížení hodnot A-zahl, snížení pevnosti.

$$\text{A-zahl} = \frac{f_c}{0,016 \cdot \rho^2} \quad (13)$$

Do vzorce se dosazují hodnoty pevnosti v tlaku [Pa] a objemové hmotnosti [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

4.7 Rentgenová difrakční analýza

Difrakční prášková analýza je technika využívající rentgenové záření, neutronovou či elektronovou difrakci na prášcích nebo mikrokrystallických vzorcích pro strukturní a fázovou charakterizaci vzorku. Rentgenová difrakční analýza se využívá i pro studium na tenkých vrstvách, analýzu textur a výzkum nanomateriálů, který je v dnešní době velmi rozvíjen. Metoda je poměrně jednoduchá a podává veliké množství informací globálních parametrů, na rozdíl od elektronové mikroskopie nevyhodnocuje pouze malou část vzorku, ale pojímá ho globálně.

Rentgenové záření je zářením elektromagnetickým o vlnové délce 10^{-2} až 10 nm. Ozáření primárním rtg. zářením z rtg. trubice vznikají vakance – odstranění elektronu ve

vnitřní elektronové slupce atomu. Vakance jsou zaplněny přechodem elektronů z vyšších energetických hladin za vyzáření charakteristického záření.

Atomy krystalických látek jsou pravidelně periodicky umístěny do mřížky. Po rozptýlení a následné interferenci rentgenového záření dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejich poloha, intenzita a tvar závisí na druhu a uspořádání atomů v prostoru. Každá krystalická látka má rozdílný sobě vlastní difraktogram. Na základě získaných difraktogramů jsme schopni identifikovat, o kterou látku se jedná, a zároveň z její intenzity určit přibližné množství dané látky ve vzorku. Rozptyl a interference záření se řídí podle Braggova zákona:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (14)$$

d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n je celé číslo charakteristické pro řád difrakce (většinou se pracuje s 1. řádem) a λ je vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky. [18] a [19]



Obr. 13

Rentgenový difraktometr Empyrean od firmy Panalytical [19]

4.8 Termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza

Další možností, jak určit množství tobermoritu ve vzorcích autoklávovaného pórobetonu a s přesností určit i pevnost vzorků, je podrobit rozebraté části vzorků diferenční termické analýze.

Termickými metodami jsou pozorovány probíhající děje na vzorku při změně teploty. Energetickými změnami či změnou hmotnosti vzorku je možné určit právě probíhající děj. Děje na pozorovaném minerálu mohou nastat exotermické, resp. endotermické, což je doprovázeno zahřátím, resp. ochlazením vzorku. Z křivky DTA podle míry spotřeby či vydání tepla je možné určit, o jaký děj se jedná. Nejčastější exotermické procesy jsou oxidace a

krystalizace v pevném stavu. Nejčastější endotermické pak dehydratace, dehydroxylace, disociace a přeměna polymorfních modifikací.

Průběh diferenčních termických křivek, které získáme z analýzy, je pro každý minerál charakteristický.

Pomocí přístroje TG-DTA se stanovuje materiál i podle termogravimetrických změn, pozorována je tedy změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Tímto způsobem je možné určit množství minerálu tobermoritu, z průběhu termogravimetrických křivek se studuje typ a množství krystalové vody minerálu, ze kterého se při známém složení minerálu dopočítá množství samotného minerálu.

EGA – efluenční plynová analýza je termickou analýzou s detekcí uvolněných plynů. EGA umožňuje sledovat množství a složení uvolněných plynů při dané teplotě. Indukované plyny jsou přes vyhřívanou kapiláru přiváděny do měřicí cely infračerveného spektrometru, kde se stanovuje jejich kvalita a teplotní interval, na kterém se plyny uvolňují (viz obr. 14). [20] a [21]

Pro termogravimetrickou, diferenční termickou a efluenční plynovou analýzu byl použit přístroj TA Instruments SDT Q600 propojený s infračerveným spektrometrem. Do platinového kelímku bylo naváženo přesně asi 23 mg (20 až 25 mg) vzorku, rovnoměrně rozvrstven a upevněn do držáku. Teplota byla zvyšována rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ až na teplotu 1 250 $^{\circ}\text{C}$. Inertní prostředí bylo udržováno pomocí vzácného plynu argonu.

Množství unikajících plynů bylo pomocí TGA vyhodnoceno a molárními hmotnostmi získáno procentuální zastoupení látek ve vzorku, kterým byly detekovány unikající plyny.



Obr. 14

Uspořádání termické analýzy (zleva monitor, IR- analyzátor Thermo Nicolet iS10, TG-DTA TA Instruments SDT Q600, propojené vyhřívanou kapilárou)

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Následující kapitola popisuje výsledky zkoumání vlivu nahrazení části písku přídavkem tří různých druhů mikrosiliky na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu.

5.1 Mikrosilika Elkem a Grace Davison

Mikrosilika Elkem byla studována komplexněji, celkem na osmi vzorcích pro porovnání vzorků s rozdílným procentuálním zastoupením mikrosiliky, ale rovněž i pro porovnání mikrosiliky Elkem a Sikron mezi sebou. Mikrosilika Grace Davison byla testována pouze okrajově, a to na jediném vzorku o 10% zastoupení písku z důvodu její ceny a ne příliš dobré dostupnosti.

5.1.1 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku

Objemové hmotnosti byly naměřeny na vzorcích ve tvaru přesných kostek o hraně délky 10 cm, pevnosti v tlaku pomocí lisu Zwick Roell. Objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku byly přepočteny na ukazatel A-zahl (viz experimentální část) pro možnost porovnání pevností a složení.

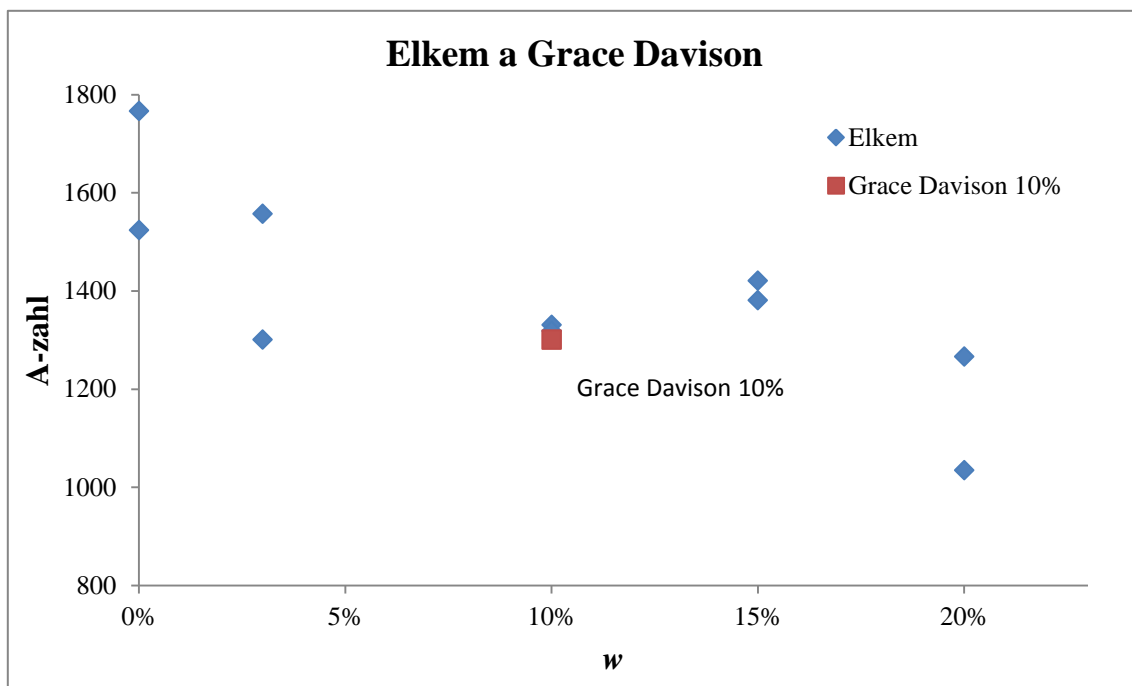
Tabulka č. 4

Objemové hmotnosti, pevnosti v tlaku a hodnoty A-zahl pro jednotlivé vzorky

Číslo vzorku*)	% mikrosiliky	Objemová hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pevnost v tlaku (MPa)	A-zahl
01	0,0 %	327,4	3,03	1766,5
02	0,0 %	369,1	3,32	1523,5
03 E	3,0 %	377,1	2,96	1300,9
04 E	10,0 %	375,4	3,00	1330,5
05 E	15,0 %	347,8	2,75	1420,9
06 E	20,0 %	362,1	2,17	1034,4
07 E	3,0 %	355,0	3,14	1557,2
08 E	10,0 %	327,3	2,26	1318,5
09 E	15,0 %	326,1	2,35	1381,2
10 E	20,0 %	334,0	2,26	1266,3
19 G	10,0 %	224,6	1,05	1300,9

*) E – mikrosilika značky *Elkem*, G – mikrosilika značky *Grace Davison*

Maximální rozdíl objemových hmotností byl naměřen $27 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, což je podle normy ČSN EN 678 v pořádku – do $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Větší objemový rozdíl byl naměřen pouze pro vzorek mikrosiliky Grace Davison, objemová hmotnost činila $224,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, od požadované objemové hmotnosti $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ se tedy značně liší. Velký rozdíl byl způsoben velmi vysokým měrným povrchem – $171 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 85krát větší než mikrosiliky Elkem. Příliš jemná konzistence zapříčinila větší objem ještě před přimícháním roztoku hliníkového prášku, po smíchání všech komponent začal hliník na velkém povrchu okamžitě reagovat, směs zvětšovala svůj objem před očima.



Graf č. 1

Grafické znázornění ukazatele A-zahl na přídávku mikrosiliky Elkem a Grace Davison

Přídavek stejného množství mikrosiliky vyžaduje stejné hodnoty A-zahl. V případě 3 %, 20 % a referenčních vzorků mohly být rozdílné hodnoty způsobeny neschopností udržet stále stejné podmínky přípravy, jak je tomu ve výrobě. Míra nakynutí vzorků se lišila, sto-procentně rovnoměrného rozmíchání roztoku hliníkového prášku ve směsi nebylo možné na stolní míchačce docílit, při autoklávování nebylo možné zajistit stejné umístění v autoklávu, suroviny byly použity ty, se kterými se daný den pracovalo ve výrobě – vzhledem k různému pořadí a časové náročnosti přípravy nebyly vzorky připraveny v jeden den, nebylo tedy pracováno se stále stejnými surovinami.

Porovnáním výsledků z tabulky i grafů je patrný pokles pevnosti přidavkem mikrosiliky. Snížení pevnosti nastalo podle všeho nedodržením C/S poměru (poměr zastoupení aktivního CaO a SiO₂). U mikrosiliky je však třeba počítat i se zvětšením povrchu, nejen s hmotností. Nahrazením písku odpovídajícím hmotnostním množstvím vedlo k rapidně většímu měrnému povrchu křemičité složky v materiálu. Veškerá mikrosilika však nepřešla pouze do reakce pro vznik tobermoritu, značná část zastává funkci plniva, svými malými rozměry je schopna zpevnit materiál zaplněním pórů mezi zrny cementu. Přídavek mikrosiliky pro optimální C/S poměr zůstává tedy otevřen a měl by být podroben hlubšímu zkoumání.

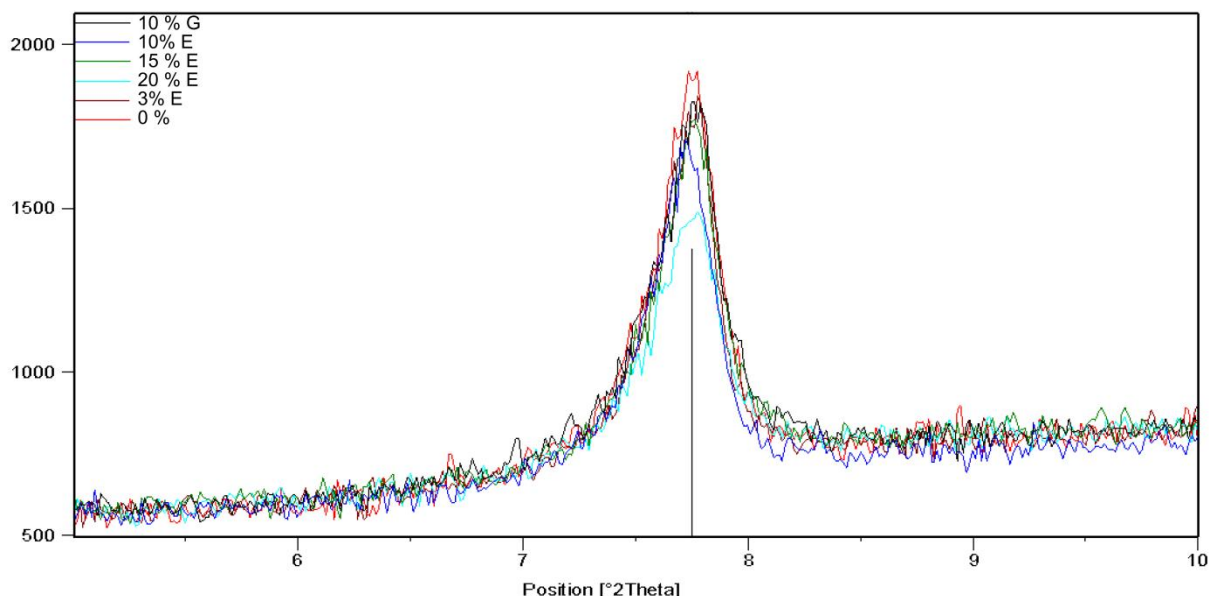
Za povšimnutí stojí zvýšení pevnosti 15% přidavkem. Důslednějším zkoumáním v okolí přídávku 15 % by bylo zjištěno lokální maximum pevnosti, při vyváženém C/S poměru by se lokální maximum mohlo stát globálním.

5.1.2 Rentgenová difrakční analýza

Část vzorků, vždy jeden od každého procentuálního zastoupení, byl podroben rentgenové difrakční analýze. Bylo zkoumáno především množství minerálu tobermoritu, který je nositelem pevností v autoklávovaném pórobetonu. Hlavní pík difraktogramu pro tobermorit je zobrazen na obr. 15, z intenzity lze určit míru zastoupení tobermoritu v jednotlivých vzorcích.

Oblast difraktogramu zabraná z širšího hlediska důležitého pro zkoumání vlastností pórobetonu je vložena do přílohy. Určuje zastoupení dalších fází, např. nezreagovaný oxid křemičitý, sádrovec, hydráty hlinitanů, ortoklas a albit.

Celý difraktogram pro vzorek s 15% přídavkem mikrosiliky Elkem je vložen do přílohy.



Obr. 15

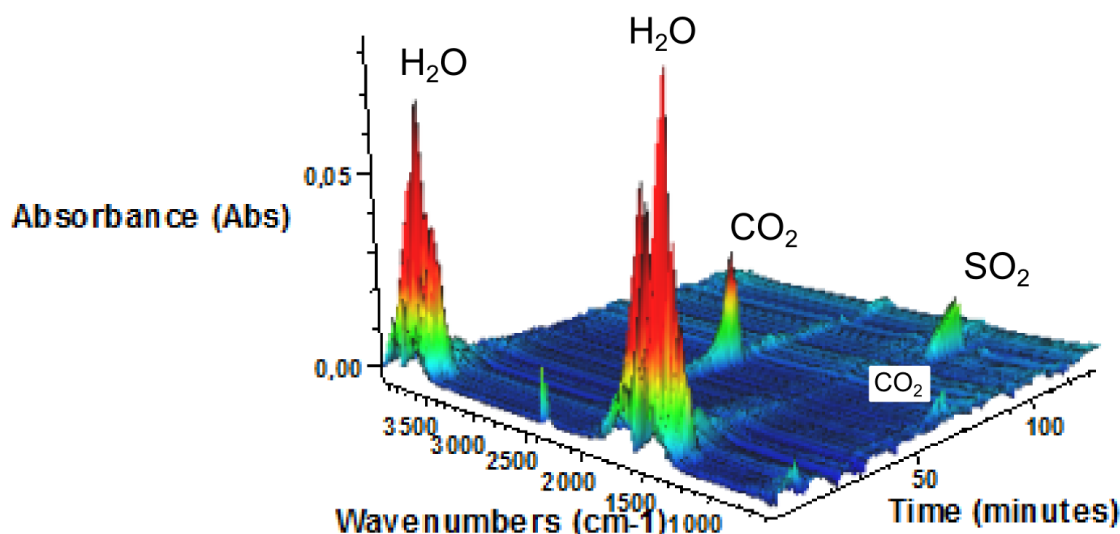
Zastoupení minerálu tobermorit ve vzorcích s přídavkem 10 % mikrosiliky Grace Davison, se 3 %, 10 %, 15 % a 20 % mikrosiliky Elkem a v referenčním vzorku (čísla vzorků: 19 G, 07 E, 08 E, 09 E, 10 E a referenční 02)

Zhodnocením difraktogramů několika vzorků je patrná přesná spojitost mezi pevnostmi naměřenými na kostkách a na zastoupení minerálu tobermoritu. Ze vzorků podrobených rentgenové difrakční analýze nejméně tobermoritu obsahuje vzorek s přídavkem 20 % mikrosiliky Elkem, který má i nejmenší hodnotu A-zahl. Zároveň nejvyšší pevnosti dosahuje referenční vzorek, který obsahuje nejvíce minerálu. Ostatní vzorky se pohybují rovnoměrně mezi tímto maximem a minimem.

5.1.3 Termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza

Ze vzorků použitých pro rentgenovou diferenční analýzu byly vybrány dva vzorky mikrosiliky Elkem a jedna Grace Davison pro termogravimetrickou, diferenční termickou a efluační plynovou analýzu. Jeden vzorek s nejvyšším a jeden s nejnižším množstvím minerálu tobermoritu. Analýza byla provedena i pro referenční vzorek.

Z efluenční plynové analýzy byly detekovány uvolněné plyny. Typ a množství plynů znázorňuje 3D graf – množství zachycených plynů (absorbance) v závislosti na teplotě a na vlnočtu (wavenumbers). Teplotu zde určuje časová osa (time), teplota se z laboratorní teploty neustále zvyšuje rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tedy 1 min v grafu odpovídá $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

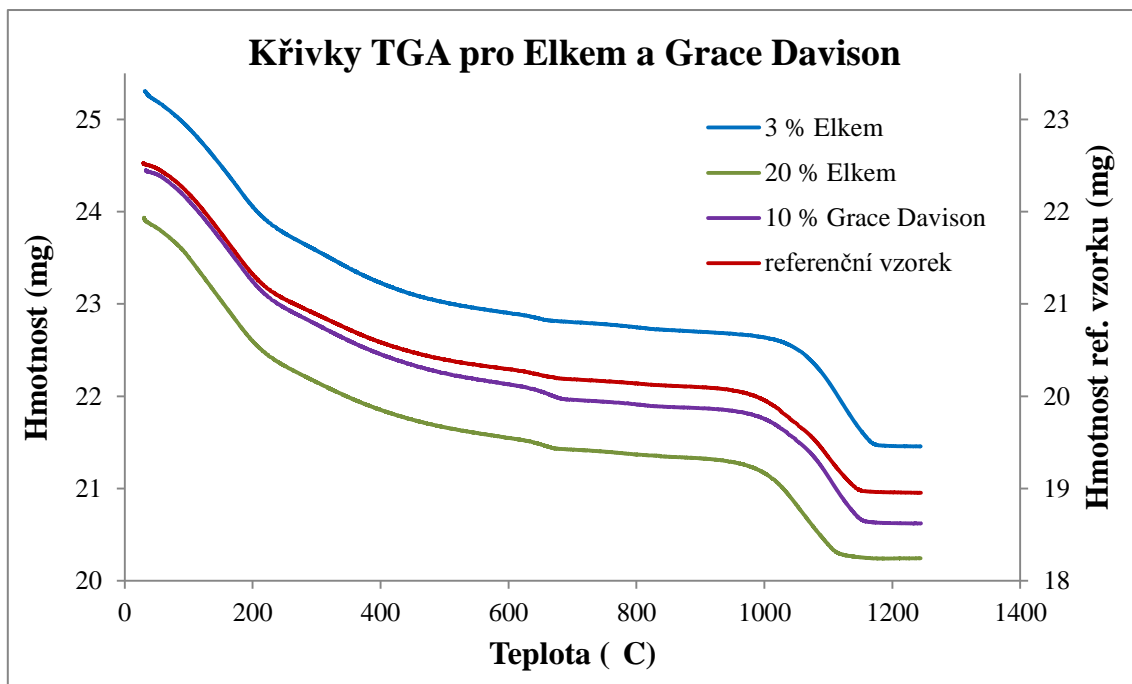


Obr. 16

EGA – Efluenční plynová analýza vzorku autoklávovaného pórobetonu

Z uvolněných plynů zachycených efluenční plynovou analýzou je možné určit částečné fázové složení vzorku. Při nejnižších teplotách jsou detekovány vibrační a deformační absorpční pásy odcházející vlhkosti z materiálu. Na ně spontánně navazuje krystalická voda odcházející z minerálu tobermoritu v důsledku dehydroxylace (mezi teplotami 145 a 500 °C). Vzorek obsahoval pouze nepatrné množství jiných sloučenin, ze kterých by voda mohla odcházet, tedy kromě vlhkosti lze ostatní vodu považovat za krystalickou vodu z tobermoritu. Při vyšších teplotách mezi asi 600 a 800 °C odchází oxid uhličitý z rozkladu kalcitu (chemickým složením CaCO_3), zde jsou rovněž detekovány dva absorpční pásy: vibrační a deformační pás CO_2 . Mezi teplotami asi 950 a 1200 °C odchází SO_2 z rozkladu anhydritu (CaSO_4). Zároveň s ním odchází i kyslík, který však není možné pomocí EGA zachytit.

Přesné množství unikajících plynů se lépe určuje z křivek termogravimetrické analýzy z úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě. Křivky TGA jsou uvedeny v grafu č. 2, křivka pro referenční vzorek byla pomocí vedlejší osy posunuta z důvodu názornějšího porovnání s ostatními křivkami. Jednotlivé diagramy TGA s odečtenými hodnotami rozdílu hmotností společně s DTA jsou uvedeny v příloze. Tabulka č. 5 udává procentuální zastoupení unikajících plynů z vlhkosti materiálu, z hydrátové vody a hydroxylů minerálů (zejména tobermoritu, kalcitu a anhydritu). Tabulka dále zobrazuje dopočítané procentuální zastoupení minerálů ve vzorku.



Graf č. 2

Křivky termogravimetrické analýzy pro vzorky o přídavku 3 %, 20 % mikrosiliky Elkem, 10 % mikrosiliky Grace Davison a pro referenční vzorek (vzorky číslo 07 E, 10 E, 19 G a referenční 02)

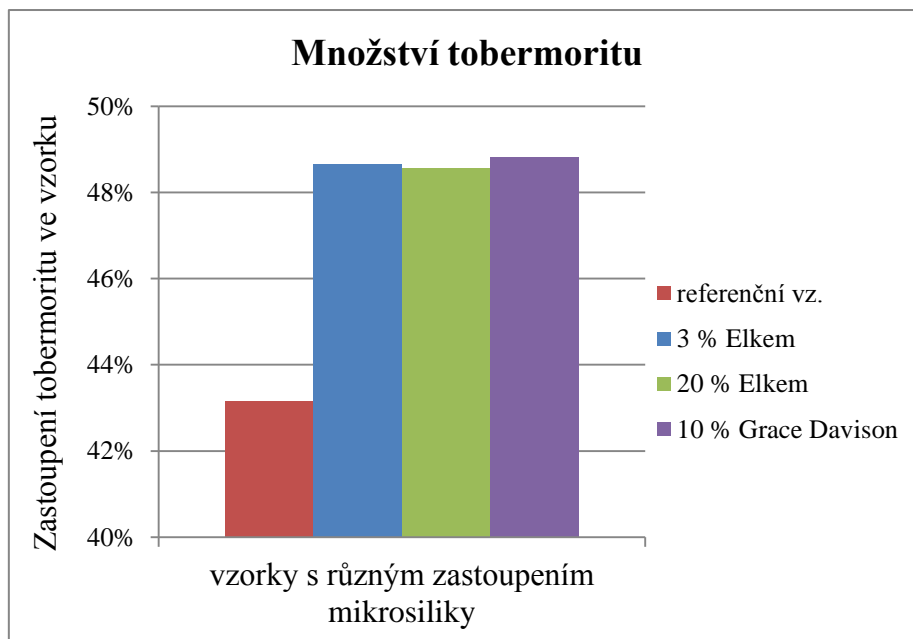
Křivky TGA se pro jednotlivé vzorky liší jen velmi málo. Termickým rozkladem látek za tvorby plynu, který je detekován pomocí EGA (viz obr. 16), dochází k úbytku hmotnosti vzorku. Malé rozdíly v křivkách jsou patrné při porovnání vzorku s přídavkem 10 % mikrosiliky Grace Davison se vzorkem referenčním. V intervalu teplot 145 °C a 500 °C, kdy odchází voda z tobermoritu, zaznamenávají vzorky s mikrosilikou větší úbytek hmotnosti, obsahují tedy více tobermoritu.

Studováním dalšího průběhu jednotlivých křivek stojí za povšimnutí další dvě změny. Okolo 700 °C uniká ze vzorku oxid uhličitý po rozkladu z kalcitu, je možné si povšimnout malého hmotnostního úbytku. Před dokončením ohřevu okolo 950 °C začíná unikat oxid siřičitý z rozkladu anhydritu, jeho množství se u analyzovaných vzorků jeví velice podobně.

Tabulka č. 5

Množství unikajících plynů v procentech vůči počáteční hmotnosti celého vzorku

Vzorky	Voda z vlhkosti	Voda z tober.	CO ₂	SO ₂	Tobermorit	Kalcit (CaCO ₃)	Anhydrit (CaSO ₄)
referenční	3,33 %	5,46 %	0,79 %	4,92 %	43,15 %	1,79 %	10,46 %
3 % Elkem	2,77 %	6,16 %	0,65 %	4,81 %	48,65 %	1,49 %	10,22 %
20 % Elkem	3,04 %	6,15 %	0,30 %	4,43 %	48,57 %	0,68 %	9,42 %
10 % Grace Davison	2,44 %	6,18 %	0,90 %	5,03 %	48,82 %	2,05 %	10,69 %



Graf č. 3

Množství tobermoritu v jednotlivých vzorcích dle termogravimetrické analýzy

Nejmenší množství tobermoritu dle TGA se nachází v referenčním vzorku. TGA tedy neodpovídá předchozím stanovením, kde referenční vzorek vždy vycházel s největším množstvím tobermoritu i nejvyššími pevnostmi. Toto stanovení nemůže být zatím považováno za přesné, dokud nebude připraven čistý tobermorit a stanovena přesná teplota jeho dehydroxylace. Předpokládaná teplota 145 °C až 500 °C nemusí být zcela přesná, je možné, že byla započtena i část vody z vlhkosti materiálu.

Významným faktorem, který ovlivňuje pevnosti pórobetonu, není jen hmotnostní zastoupení tobermoritu ve vzorku, důležitým faktorem je i tvar, velikost a struktura jeho krystalů. Pokud stanovené množství tobermoritu ve vzorcích odpovídá skutečnosti, pak s velkou pravděpodobností vznikly krystaly špatně vyvinuté či prorostlé, delší, jemnější, vláknité, neschopny udržet pevnou strukturu.

Pro potřeby výroby stojí za povšimnutí velmi malé rozdíly v zastoupení tobermoritu ve vzorcích obsahující různá množství mikrosiliky. Mikrosilika je dražším materiálem než křemičitý písek, a proto použití menšího množství mikrosiliky snižuje náklady na výrobu.

5.2 Mikrosilika Sikron

Mikrosilika značky Sikron byla testována jako náhrada písku v procentuálních zastoupeních 3, 10, 15, 20 %, vzorky byly připravovány vždy po dvou o stejném složení. Vlastnosti spojené s použitím této mikrosiliky byly zkoumané především pro dostupnost, přijatelnou cenu a pro porovnání s mikrosilikou značky Elkem.

5.2.1 Objemová hmotnost a pevnost v tlaku

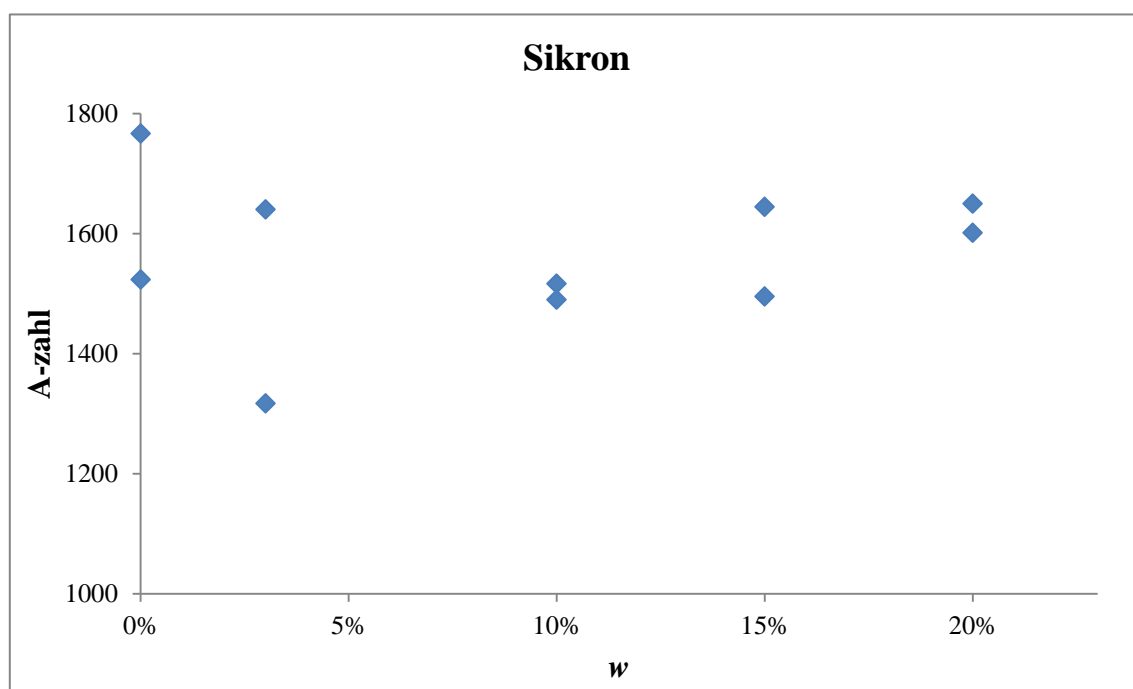
Na vzorcích tvaru přesných kostek o hraně délky 10 cm byly naměřeny objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku. Dále byly přepočteny na ukazatel A-zahl pro možnost porovnání pevností.

Tabulka č. 6

Objemové hmotnosti, pevnosti v tlaku a hodnoty A-zahl pro jednotlivé vzorky

Číslo vzorku*)	% mikrosiliky Sikron	Objemová hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Pevnost v tlaku (MPa)	A-zahl
01	0,0 %	327,4	3,03	1766,5
02	0,0 %	369,1	3,32	1523,5
11 S	3,0 %	306,8	2,47	1640,1
12 S	10,0 %	339,7	2,80	1516,5
13 S	15,0 %	364,6	3,18	1495,1
14 S	20,0 %	327,6	2,75	1601,5
15 S	3,0 %	347,9	2,55	1316,8
16 S	10,0 %	335,3	2,68	1489,9
17 S	15,0 %	329,1	2,85	1644,2
18 S	20,0 %	343,8	3,12	1649,8

*) S – mikrosilika značky Sikron



Graf č. 4

Grafické znázornění ukazatele A-zahl na přídavku mikrosiliky Sikron

Stejně jako u mikrosiliky Elkem i vzorky mikrosiliky Sikron udržely své objemové hmotnosti tak, aby vyhověly normě (ČSN EN 678) – rozdíly od požadované objemové hmotnosti byly do $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

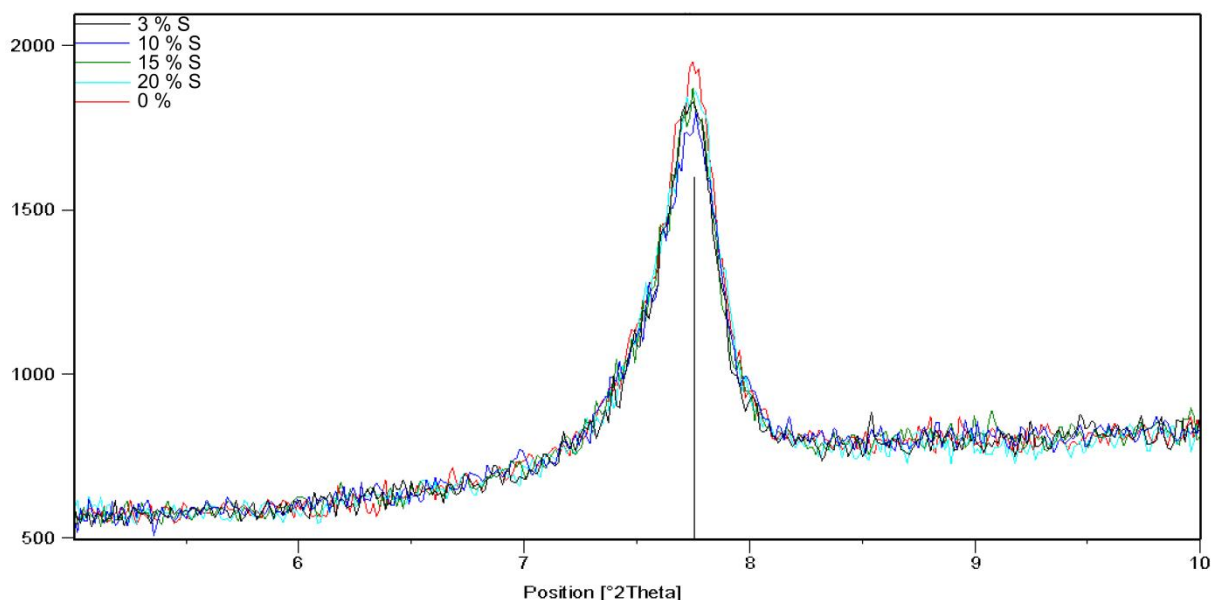
Některé dvojice vzorků o stejném složení dosahují rozdílných pevnostních výsledků stejně tak jako v předchozích testech s mikrosilikou Elkem, což je pravděpodobně způsobeno z obdobných důvodů jako v předešlých experimentech. Hlavními důvody tohoto jevu pravděpodobně jsou odlišné podmínky přípravy vzorků od podmínek ve výrobě, rozdílné nakynutí, nerovnoměrně rozmíchaný hliníkový prášek, umístění v autoklávu nebylo u všech vzorků stejné, nestejné vlastnosti surovin, se kterými bylo pracováno.

Mikrosiliky disponující vysokým měrným povrchem při nahrazení jen malé části pisku rapidně zvyšují měrný povrch křemičité látky v materiálu. Předpokládá se tedy zvýšení C/S poměru, který přestává být optimálním, a tím snížení pevnosti vzorků, jak udává graf č. 3 s nejvyššími pevnostmi pro vzorek referenční. Přídavek mikrosiliky pro optimální C/S poměr zůstává i zde otevřen. Měl by být podroben hlubšímu zkoumání.

U vzorků lze sledovat trend postupně se zvyšujících pevností za rostoucího přídavku mikrosiliky. Vzorek s přídavkem 20 % mikrosiliky dosahoval nejvyšší pevnosti, podobně vysoké jako vzorek referenční. Z trendu křivky lze předpokládat lokální maximum pevnosti za 20% přídavkem, popř. přímo ve 20 %. Při vyrovnanějším C/S poměru je možné v tomto procentuálním nahrazení předpokládat nejvyšší pevnosti.

5.2.2 Rentgenová difrakční analýza

Vždy jeden vzorek každého procentuálního zastoupení mikrosiliky byl podroben rentgenové difrakční analýze. Pík difraktogramu pro minerál tobermorit je zobrazen na obr. 17, z jeho intenzity pro jednotlivé vzorky lze určit rozdílnost zastoupení tobermoritu v jednotlivých vzorcích.



Obr. 17

Zastoupení minerálu tobermoritu ve vzorcích s přídavkem 3 %, 10 %, 15 % a 20 % mikrosiliky Sikron a v referenčním vzorku (čísla vzorků: 11 S, 12 S, 13 S, 14 S a referenční 02)

Oblast difraktogramu zabraná z širšího hlediska důležitého pro zkoumání vlastností pórobetonu je vložena do přílohy. Určuje zastoupení dalších fází, např. nezreagovaný oxid křemičitý, sádrovec, hemihydrát síranu vápenatého, hydráty hlinitanů, ortoklas a albit. Celý difraktogram pro vzorek se 3% nahrazením písku mikrosilikou Sikron je vloženo do přílohy.

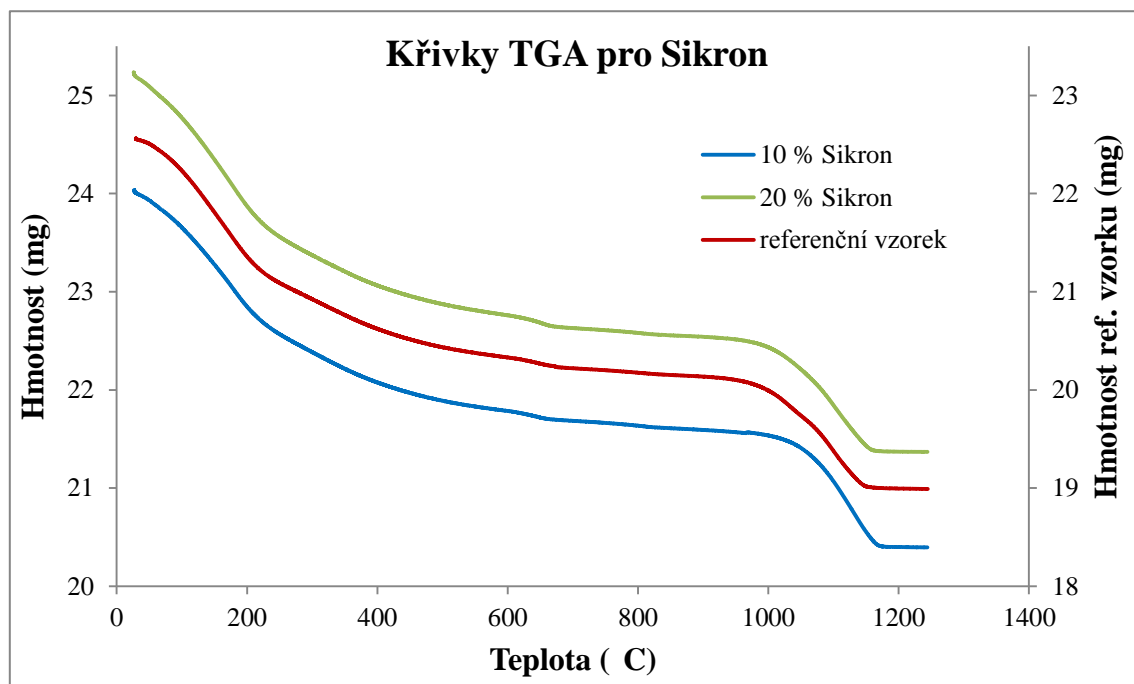
Difraktogram pro pík tobermoritu stejným způsobem jako u mikrosiliky Elkem potvrzuje spojitost mezi pevnostmi v tlaku a množstvím tobermoritu. Nejvyšším množstvím tobermoritu disponuje vzorek referenční, mezi ostatními vzorky jsou jen malé rozdíly. Nejnižší se jeví vzorek s 10% zastoupením mikrosiliky. Pro rentgenovou difrakční analýzu byl pro 3% zastoupení mikrosiliky vybrán vzorek s vyššími pevnostmi, ze zkoumaných vzorků dosahuje tedy vzorek s 10 % mikrosiliky nejnižších hodnot A-zahl (viz graf č. 3), což odpovídá nejnižšímu množství minerálu tobermoritu stanovenému z difraktogramu.

5.2.3 Termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza

Pro TGA-DTA-EGA analýzu byly vybrány dva vzorky s obsahem mikrosiliky Sikron. Jeden vzorek s nejvyšším a jeden s nejnižším množstvím minerálu tobermoritu dle XRD. Analýza byla provedena i pro referenční vzorek.

Z efluenční plynové analýzy byly detekovány uvolněné plyny stejné jako v předchozích testech s mikrosilikou Elkem (viz obr. 16).

Křivky termogravimetrické analýzy pro vzorky s přidavkem mikrosiliky Sikron zobrazuje graf č. 5. Z křivek TGA bylo odečteno množství unikajících plynů a pomocí molárních hmotností vyhodnoceno procentuální zastoupení látek ve vzorku, kterým byly detekovány unikající plyny. Jednotlivé diagramy TGA s odečtenými hodnotami rozdílu hmotností společně s DTA jsou uvedeny v příloze. Množství odcházejících plynů odečtené z diagramů představuje tabulka č. 7, kde množství plynů udávají procenta z počáteční hmotnosti vzorku. Množství minerálu tobermoritu, kalcitu a anhydritu byla dopočítána pomocí molárních hmotností.



Graf č. 5

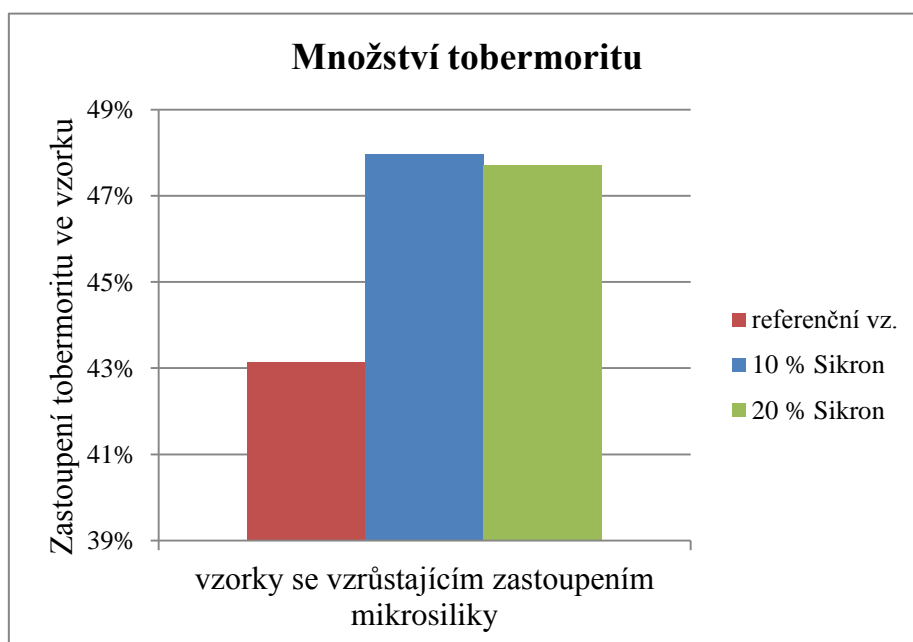
Křivky termogravimetrické analýzy pro vzorky o přidavku 10 % a 20 % mikrosiliky Sikron a pro referenční vzorek (vzorky číslo 12 S, 14 S a referenční 02)

Křivka TGA pro referenční vzorek byla posunuta pomocí vedlejší osy mezi dvě druhé křivky. Podrobnějším studováním křivek v intervalu teplot 145 °C a 500 °C je patrný větší hmotnostní úbytek u vzorků s obsahem mikrosiliky, obsahovaly tedy více tobermoritu. Při teplotě okolo 700 °C uniká plyn oxid uhličitý z kalcitu, na křivkách si lze povšimnout malého hmotnostního úbytku u všech vzorků téměř stejně velkého. Poslední větší změna nastává okolo 1 000 °C únikem oxidu siřičitého při rozkladu anhydritu o stejné intenzitě úniku pro všechny vzorky. Vzorek s přidavkem 10 % mikrosiliky Sikron začal anhydrit rozkládat s malým teplotním rozdílem.

Tabulka č. 7

Množství unikajících plynů v procentech vůči počáteční hmotnosti celého vzorku

Vzorky	Voda z vlhkosti	Voda z tober.	CO ₂	SO ₂	Tobermorit	Kalcit (CaCO ₃)	Anhydrit (CaSO ₄)
referenční	3,33 %	5,46 %	0,79 %	4,92 %	43,15 %	1,79 %	10,46 %
10 % Sikron	2,16 %	6,07 %	0,59 %	4,86 %	47,97 %	1,34 %	10,33 %
20 % Sikron	2,84 %	6,04 %	0,76 %	4,54 %	47,71 %	1,72 %	9,65 %



Graf č. 6

Množství tobermoritu v jednotlivých vzorcích dle termogravimetrické analýzy

Obdobně jako u mikrosiliky Elkem a Grace Davison se dle TGA nachází v referenčním vzorku nejméně tobermoritu, což neodpovídá rentgenové analýze, ani stanoveným pevnostním charakteristikám na lisu Zwick Roell. Nepřesnosti mohou být způsobeny nedostupností čistého minerálu tobermoritu pro možnost srovnání a zjištění přesných teplot dehydroxylace minerálu.

Jak již bylo zmíněno v předchozím testu s mikrosilikou Elkem, větší množství tobermoritu ve vzorcích s menšími pevnostmi je pravděpodobně způsobeno špatně vyvinutými či prorostlými krystaly, delšími, jemnějšími, vláknitými, neschopnými udržet pevnou strukturu. Dle TGA zde množství použité mikrosiliky nemá vliv na množství tobermoritu.

6 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá studiem technologie pórobetonu s cílem zlepšit mechanické i tepelně izolační vlastnosti pórobetonu. V experimentech se nahrazuje část písku jinou křemičitou látkou – mikrosilikou. Mikrosiliky značky Elkem a Sikron byly testovány nahrazením písku o hmotnostních procentech 3 %, 10 %, 15 % a 20 %. Mikrosilika Grace Davison byla z důvodu vysoké ceny a ne příliš dobré dostupnosti testována pouze okrajově, a to na jediném vzorku o 10% nahrazení písku.

Pórobetonová tělesa daného složení byla připravena v závodu společnosti Xella, s.r.o. v Hrušovanech u Brna přímo v provozních autoklávech, zde byly rovněž za použití lisu získány pevnosti v tlaku jednotlivých těles. Pro stanovení fázového složení vzorků byla použita metoda rentgenové práškové difrakce. Fázová složení vzorků se liší jen velmi málo. Pozornost byla směřována zejména k zastoupení minerálu tobermoritu, který je považován za nositele pevnosti v pórobetonu. Nežádoucí fáze (minerál xonotlit, portlandit, volné vápno) ve vzorcích nebyly detekovány.

Množství tobermoritu, které udávají difraktogramy jednotlivých vzorků, odpovídá pevnostem v tlaku. Nejvyšší pevnosti disponují vzorky bez přídavku mikrosiliky. Snížení pevnosti nastalo podle všeho nedodržením C/S poměru (poměr zastoupení aktivního CaO a SiO₂). Mikrosilika se vyznačuje vysokým měrným povrchem, proto je třeba počítat s jeho celkovým zvětšením. Nahrazením písku odpovídajícím hmotnostním množstvím mikrosiliky vedlo k rapidně většímu měrnému povrchu křemičité složky v materiálu. Veškerá mikrosilika však nepřešla pouze do reakce pro vznik tobermoritu, značná část zastává funkci plniva, svými malými rozměry je schopna zpevnit materiál zaplněním dutin mezi zrna cementu. Optimalizování C/S poměrů při nahrazení části písku mikrosilikou je tedy třeba podrobit hlubšímu zkoumání.

V okolí 15% přídavku mikrosiliky Elkem a 20% mikrosiliky Sikron stojí za povšimnutí nárůst pevností. Při vyváženém C/S poměru by právě zde mohla být nejvyšší pevnost.

Vzorek s přídavkem mikrosiliky Grace Davison se vyznačoval velmi nízkou objemovou hmotností, na rozdíl od ostatních vzorků se od požadované objemové hmotnosti značně lišil. Vysokým měrným povrchem – 171 m²·g⁻¹, asi 85krát větším než mikrosilika Elkem, způsobil okamžitou reakci s roztokem hliníkového prášku. Ke většímu objemu přispěla i velmi jemná konzistence, která zapříčinila větší objem ještě před přimícháním roztoku hliníkového prášku.

Vzorky autoklávovaného pórobetonu byly dále testovány pomocí termogravimetrické, diferenční termické a efluenční plynové analýzy. Detekcí uvolněných plynů při dané teplotě a přesnou změnou hmotnosti vzorku byla dopočítána množství obsažených látek – tobermoritu, anhydritu a kalcitu. Ostatní složky, které mohly způsobovat úbytek hmotnosti, byly zastoupeny v zanedbatelné míře. Stanovení množství tobermoritu není touto metodou zcela přesné z důvodu nedostupnosti čistého minerálu, tedy neschopnosti změřit jeho přesnou teplotu rozkladu. Vzorky s přídavky mikrosiliky se obsahem tobermoritu liší jen velmi málo, nejmenší množství bylo zaznamenáno v referenčním vzorku, což nekoresponduje s naměřenými pevnostmi v tlaku pravděpodobně z důvodu špatné struktury krystalů minerálu. Vzorky s mikrosilikou obsahovaly více tobermoritu, ale jeho krystaly byly pravděpodobně špatně vyvinuty či prorostlé, delší, jemnější, vláknité, neschopny udržet pevnou strukturu.

- [1] About Us. In: *YTONG* [online]. 2011 [cit. 2011-11-12]. Dostupné z: http://www.ytong.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=45&Itemid=28&lang=en
- [2] History: Autoclaved aerated concrete. In: *Hebel Supercree AAC Systems* [online]. 2010 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: http://www.hebel.co.nz/about/history_AAC.html
- [3] VÝBORNÝ, Jaroslav, Rostislav DROCHYTKA, Pavel KOŠATKA, Dimitrij PUME a Zdeněk TOBOLKA. *Nauka o materiálech 20 (21): Pórobeton*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999, 123 s. ISBN 80-010-2063-0.
- [4] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. O vápně. *KEIM INFO* [online]. 2000, 1, [cit. 2011-12-15]. Dostupný z: <http://www.keim.cz/info/00-1/info1.htm#4>
- [5] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv I: Část 2: Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1995, 150 s. ISBN 80-708-0224-3.
- [6] DROCHYTKA, Rostislav. *Pórobeton*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 1999, 156 s. ISBN 80-214-1476-6.
- [7] SVOBODA, Luboš a kolektiv. *Stavební hmoty*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Bratislava: Jaga, 2007, 400 s. ISBN 978-80-8076-057-1.
- [8] HOLLAND. *Silica Fume: User's Manual* [online]. Silica Fume Association, Federal Highway Administration, 2005 [cit. 2012-03-31]. Dostupné z: <http://www.silicafume.org/pdf/silicafume-users-manual.pdf>
- [9] How Does Silica Fume Work in Concrete?. *Norchem: Norchem the Largest Producer of silica fume products in North America* [online]. 2011 [cit. 2012-03-31]. Dostupné z: <http://www.norchem.com/silica-fume-concrete.html>
- [10] *Elkem Silicon materials: Elkem Microsilica® for Superior Concrete. Research & Development - Key Projects* [online]. 2010 [cit. 2012-03-25]. Dostupné z: http://www.concrete.elkem.com/eway/default.aspx?pid=245&trg=Main_7244&Main_7244=7246:0:4,4276:1:0:0:::0:0
- [11] FIDJESTOL, Per a Harald JUSTNES. Long term experience with microsilica concrete in a marine environment. In: *Elkem Silicon materials* [online]. 2010 [cit. 2012-03-31]. Dostupné z: <http://www.concrete.elkem.com/dav/2cc86c469d.pdf>
- [12] STRAKA, Radek. *Studium použitelnosti písků pro přípravu pórobetonu v hydrotermálních podmínkách*. Brno, 2010. Diplomová práce. Fakulta chemická Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [13] LI, Y. a M. SADAKATA. Study of gypsum formation for appropriate dry desulfurization process of flue gas. *Fuel*. 1999, roč. 78, č. 9, s. 1089-1095. ISSN 00162361. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00022-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236199000228>
- [14] Autokláv. In: *DEFEKTOSPOL SK s.r.o.* [online]. 2011 [cit. 2011-12-21]. Dostupné z: <http://www.defektospol.sk/index.php?page=referencie>
- [15] NARAYANAN, N. a K. RAMAMURTHY. Structure and properties of aerated concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*. 2000, roč. 22, č. 5, s. 321-329. ISSN 09589465. DOI: 10.1016/S0958-9465(00)00016-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946500000160>

- [16] WOLFSRIED, Stephan. Tobermorite. In: *Tobermorite - Photo Gallery* [online]. Germany, 2009 [cit. 2012-04-23]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/photo-252206.html>
- [17] MATSUI, Kunio, Jun KIKUMA, Masamichi TSUNASHIMA, Tetsuji ISHIKAWA, Shin-ya MATSUNO, Akihiro OGAWA a Masugu SATO. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research*. 2011, roč. 41, č. 5, s. 510-519. ISSN 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.01.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884611000366>
- [18] DUTROW, Barbara L a Christine M. CLARK. X-ray Powder Diffraction (XRD). In: *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. Louisiana State University and Eastern Michigan University, 2007 [cit. 2012-04-23]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [19] MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011-03-24 [cit. 2011-04-25]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [20] MÁŠILKO, J. *Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru*. Brno, 2012. Disertační práce. Fakulta chemická Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [21] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.

POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

Abs	- absorbance
A_c	- průměrná tlačná plocha krychle [mm ²]
A-zahl	- používaná hodnota pro porovnání pevnosti pórobetonových výrobků s různými objemovými hmotnostmi: $A\text{-zahl} = \frac{f_c}{0,016 \cdot \rho^2}$
C/S poměr	- poměr oxidů CaO : SiO ₂
C ₂ SH	- 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
C ₅ S ₆ H ₅	- 5CaO·6SiO ₂ ·5H ₂ O (minerál tobermorit)
C ₆ S ₆ H	- 6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O (minerál xonotlit)
CEM I	- portlandský cement
CSH	- CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
ČSN EN 679	- mezinárodní norma pro stanovení pevnosti v tlaku autoklávovaného pórobetonu
d	- mezirovinná vzdálenost
DTA	- diferenční termická analýza
EGA	- efluenční plynová analýza
F	- nejvyšší dosažená síla ve zkušebním stroji [N]
f_c	- pevnost v tlaku
n	- celé číslo charakteristické pro řád difrakce
RTG	- rentgenové záření
TGA	- termogravimetrická analýza
XRD	- rentgenová difrakční analýza (X-Ray diffraction)
θ	- úhel dopadu rentgenového svazku
λ	- vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky

SEZNAM PŘÍLOH

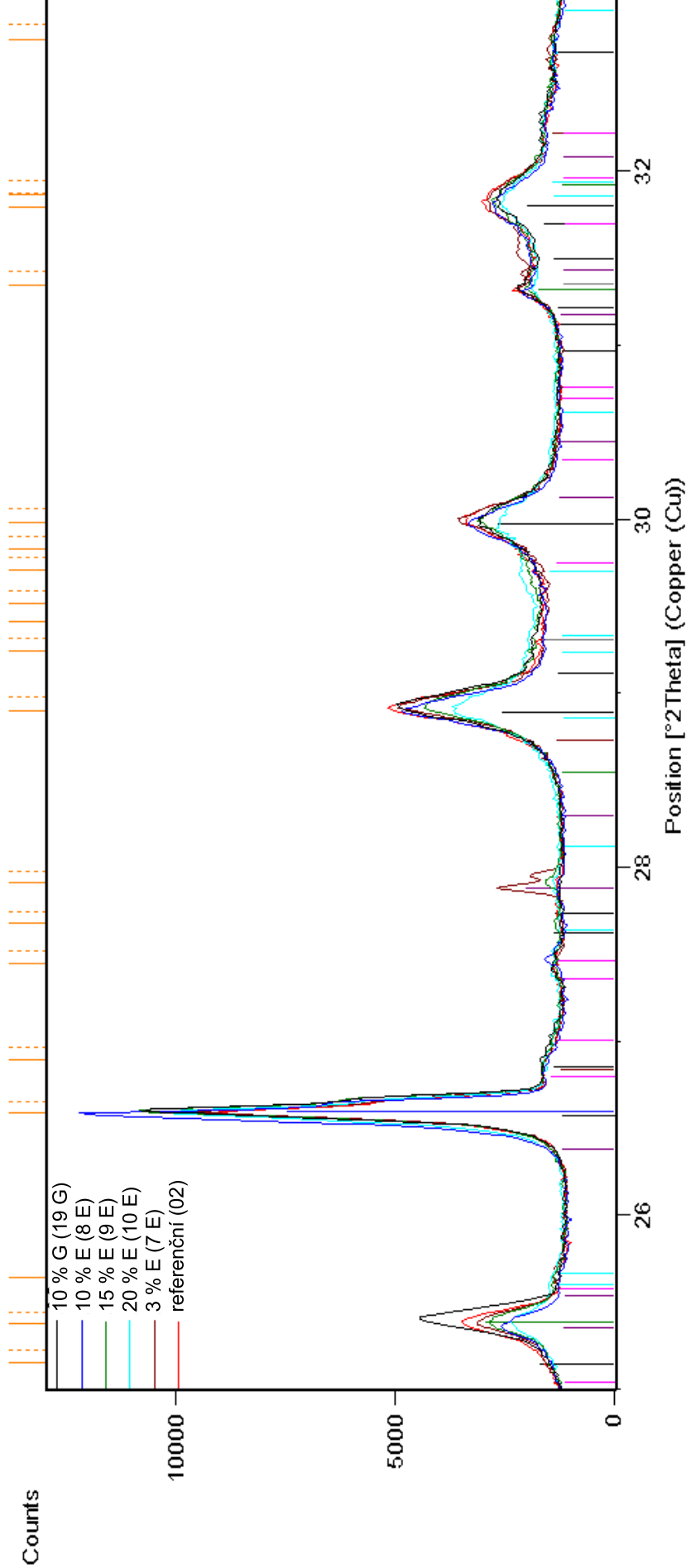
Příloha 1: Difraktogramy

- souhrn obsažených minerálů ve vzorcích mikrosiliky Elkem a Grace Davison
- celkový difraktogram pro vzorek s 15% nahrazením písku mikrosilikou Elkem
- souhrn obsažených minerálů ve vzorcích mikrosiliky Sikron
- celkový difraktogram pro vzorek se 3% nahrazením písku mikrosilikou Sikronu

Příloha 2: TG-DTA

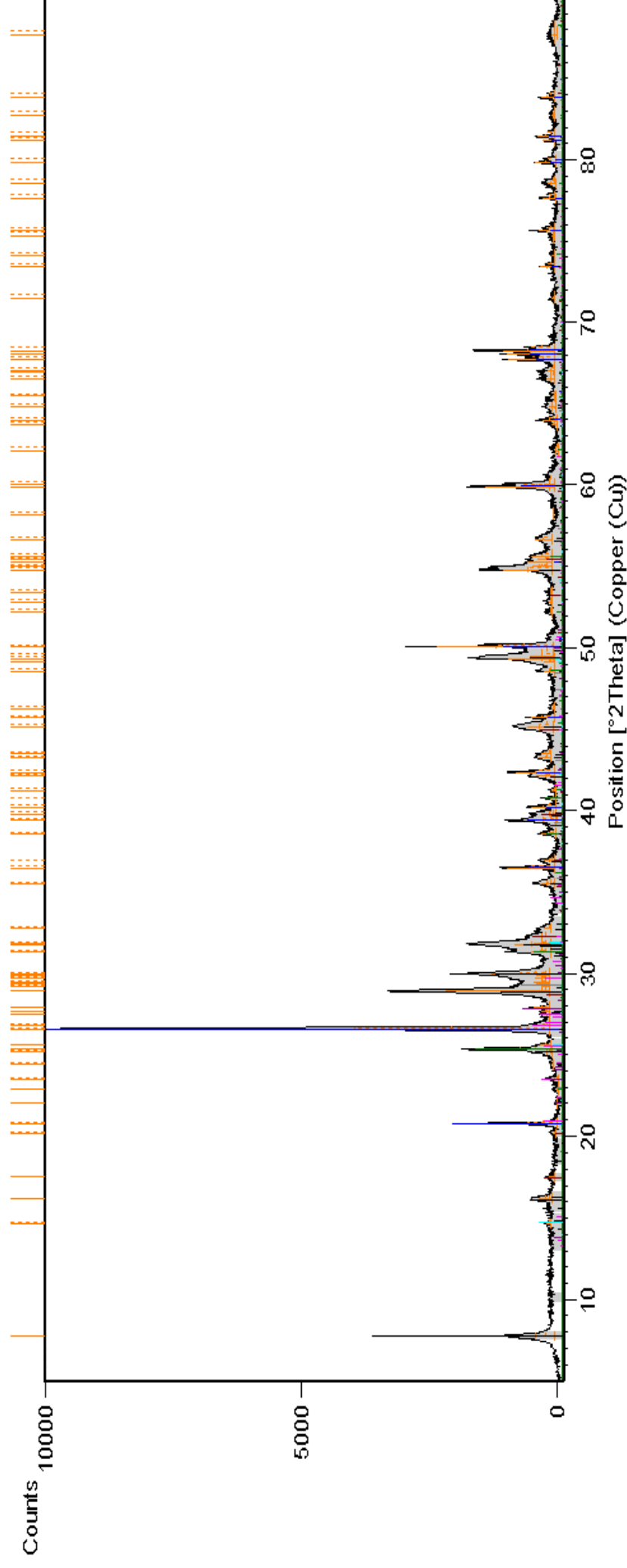
- analýza referenčního vzorku
- analýza vzorku se 3% nahrazením písku mikrosilikou Elkem
- analýza vzorku s 20% nahrazením písku mikrosilikou Elkem
- analýza vzorku s 10% nahrazením písku mikrosilikou Grace Davison
- analýza vzorku s 10% nahrazením písku mikrosilikou Sikron
- analýza vzorku s 20% nahrazením písku mikrosilikou Sikron

XRD: souhrn hlavních zastoupených fází ve vzorcích mikrosiliky Elkem a Grace Davison



Peak List	
<hr/>	
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, syn; Hexagonal; P3221	
<hr/>	
Ca (S O4); Calcium Sulfate; Anhydrite; Orthorhombic; Amma	
Ca4.5 Si6 O16 (O H) (H2 O)5; Calcium Silicon Oxide Hydroxide Hydrate; Tbermorite-11A; Monoclinic; Bm	
Ca2.93 Al1.97 (Si.64 O2.56) (O H)9.44; Calcium Aluminum Silicate Hydroxide; Katoite; Cubic; Ia-3d	
Ca (S O4) (H2 O)0.5; Calcium Sulfate Hydrate; Bassanite; Monoclinic; J2	
K Al Si3 O8; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; Monoclinic; C2/m	
Na Al Si3 O8; Sodium Aluminum Silicate; Albite, ordered; Anorthic; C-1	
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite; Rhombohedral; R-3c	

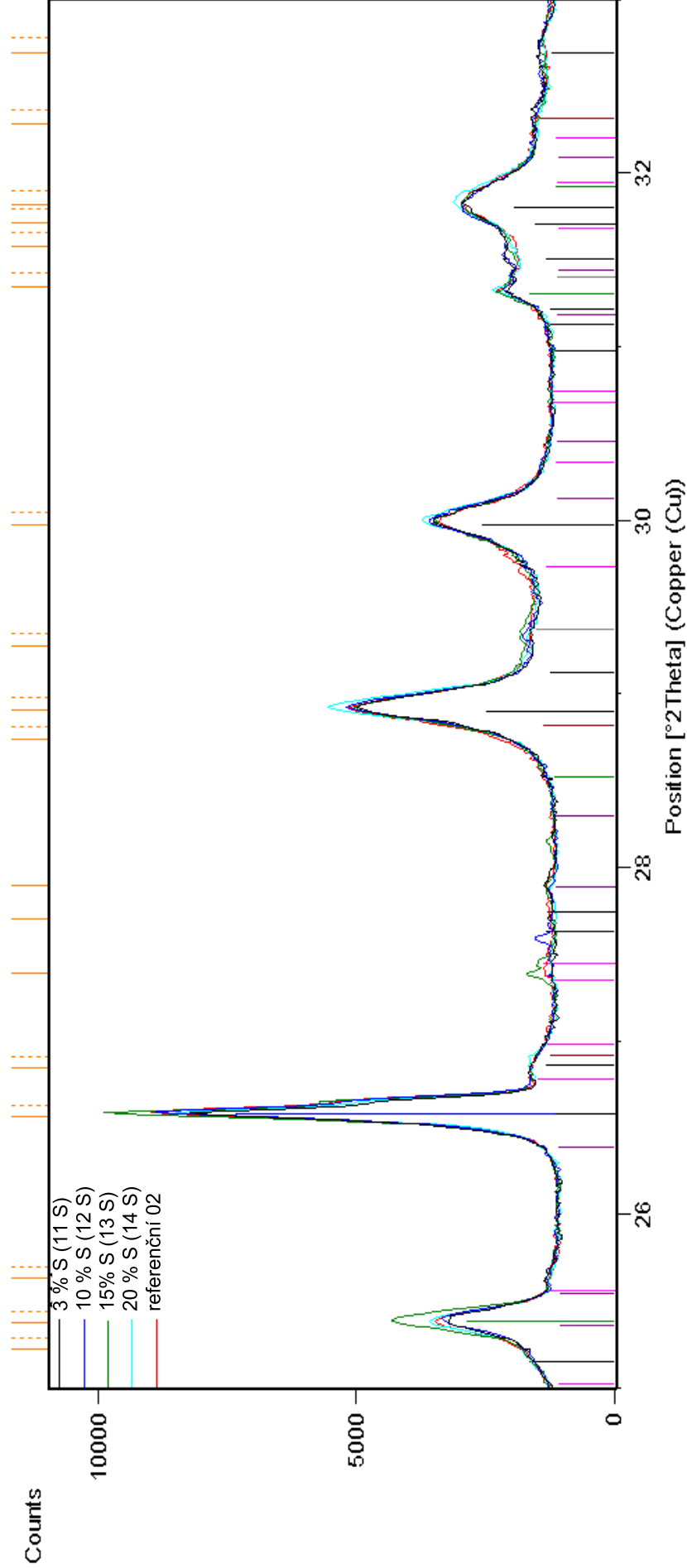
XRD: vzorek s 15 % mikrosiliky Elkem (9 E)



Peak List

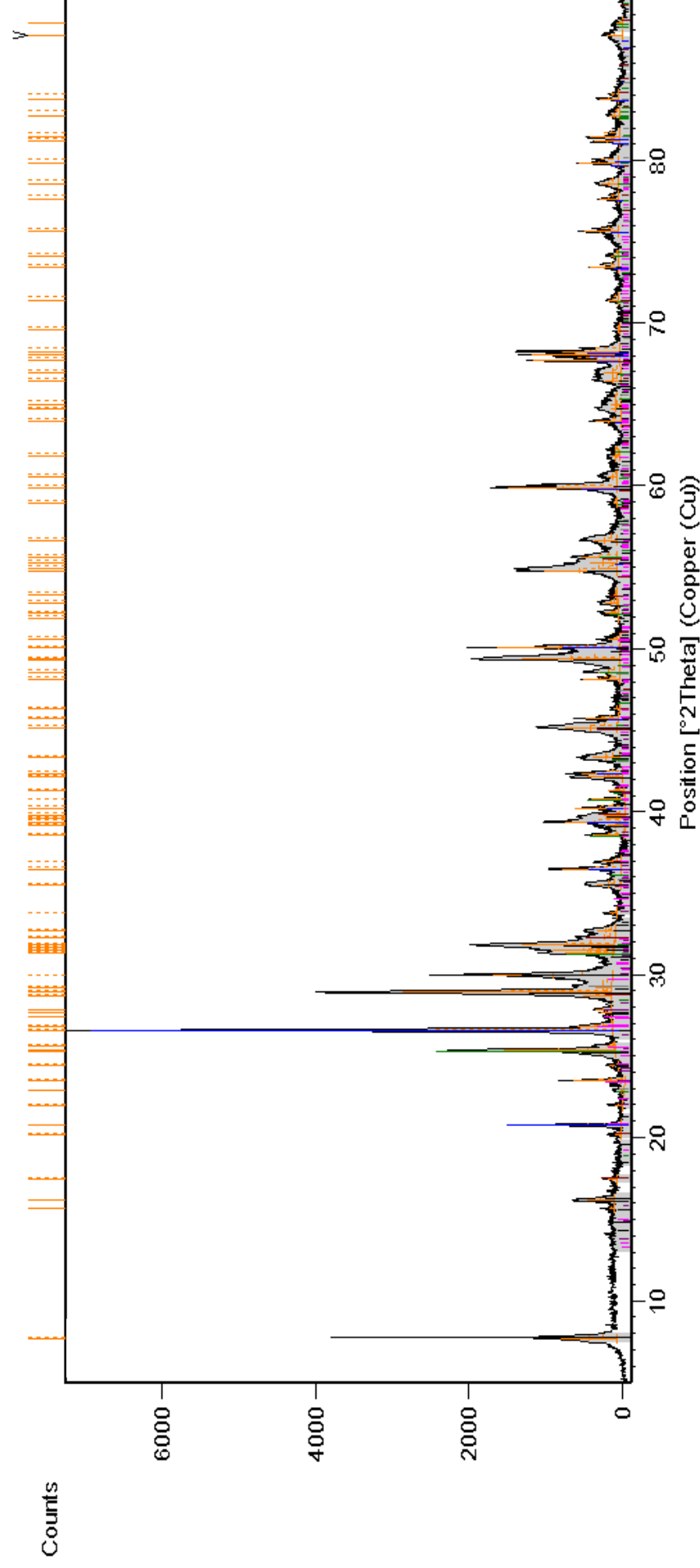
Si O ₂ ; Silicon Oxide; Quartz, syn; SQ: 37 [%]; Hexagonal; P3221
Ca (S O ₄); Calcium Sulfate; Anhydrite; SQ: 10 [%]; Orthorhombic; Amma
Ca ₄ Si ₆ O ₁₆ (O H) (H ₂ O) ₅ ; Calcium Silicon Oxide Hydroxide Hydrate; Tobermorite-11A; SQ: 16 [%]; Monoclinic; Bm
Ca ₂ Si ₃ Al ₁ O ₇ (Si ₂ O ₅) (O H) ₉ ; Calcium Aluminum Silicate Hydroxide; Katoite; SQ: 7 [%]; Cubic; Ia-3d
Ca (S O ₄) (H ₂ O) _{0.5} ; Calcium Sulfate Hydrate; Bassanite; SQ: 11 [%]; Monoclinic; I2
K Al Si ₃ O ₈ ; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 12 [%]; Monoclinic; C2/m
Na Al Si ₃ O ₈ ; Sodium Aluminum Silicate; Albite, ordered; SQ: 4 [%]; Anorthic; C-1
Ca (C O ₃); Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c

XRD: souhrn hlavních zastoupených fází ve vzorcích mikrosiliky Sikron



Peak List	
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, syn; Hexagonal; P3121	
Ca4.5 Si6 O16 (O H) (H2 O)5; Calcium Silicon Oxide Hydroxide Hydrate; Tobermorite-11A; Monoclinic; Bm	
Ca (S O4); Calcium Sulfate; Anhydrite; Orthorhombic; Amma	
Ca2.93 Al1.97 (Si.64 O2.56) (O H)9.44; Calcium Aluminum Silicate Hydroxide; Katoite; Cubic; Ia-3d	
Na Al Si3 O8; Sodium Aluminum Silicate; Albite, ordered; Anorthic; C-1	
K Al Si3 O8; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; Monoclinic; C2/m	
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite; Rhombohedral; R-3c	

XRD: Vzorek se 3 % mikrosiliky Sikron (11 S)



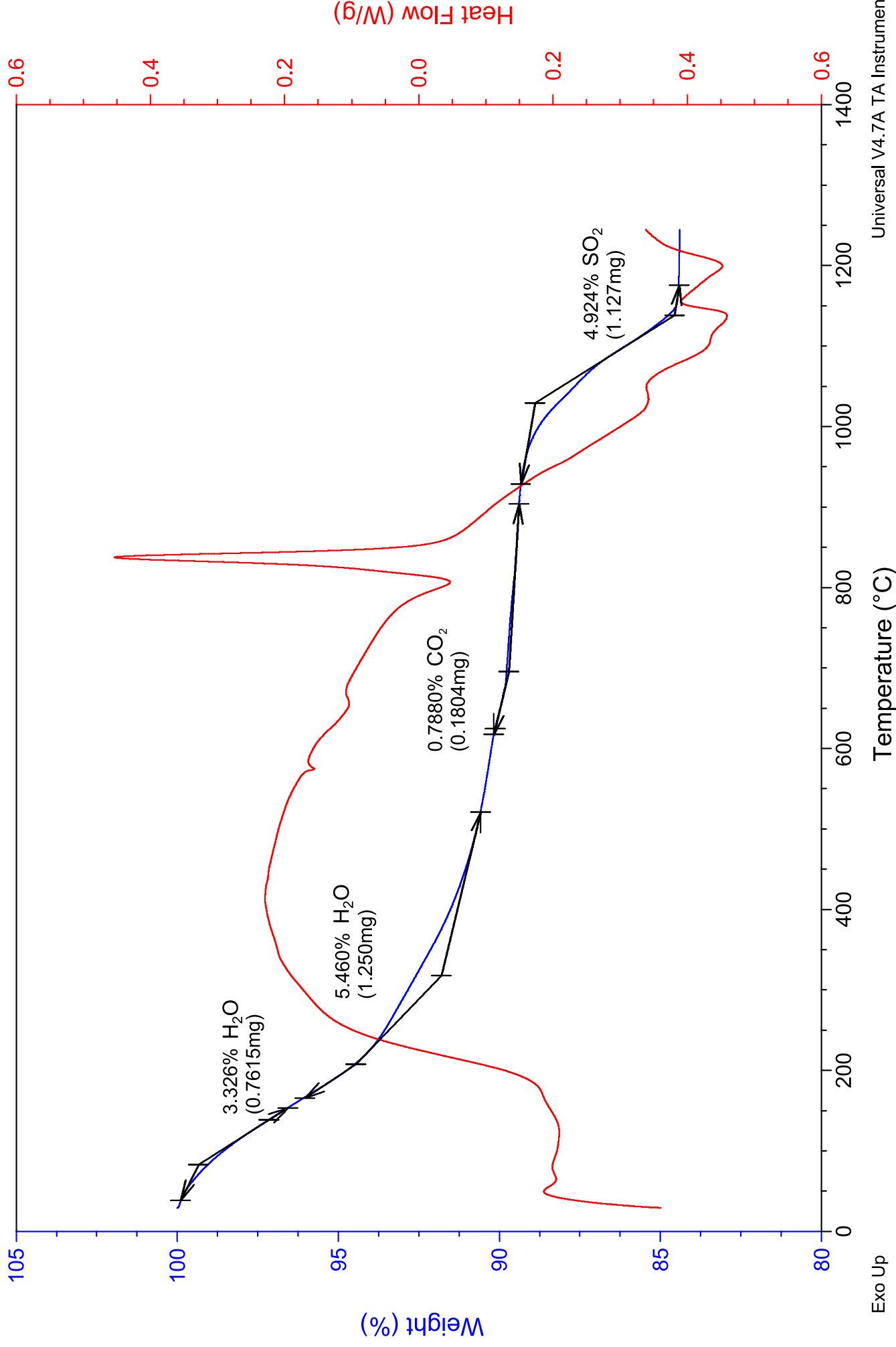
Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz, sym; SQ: 29 [%]; Hexagonal; P3121
Ca4.5 Si6 O16 (O H) (H2 O)5; Calcium Silicon Oxide Hydroxide Hydrate; Tobermorite-11A; SQ: 22 [%]; Monoclinic; Bm
Ca (S O4); Calcium Sulfate; Anhydrite; SQ: 18 [%]; Orthorhombic; Amma
Ca2.93 Al1.97 (Si.64 O2.56) (O H)9.44; Calcium Aluminum Silicate Hydroxide; Katoite; SQ: 10 [%]; Cubic; Ia-3d
Na Al Si3 O8; Sodium Aluminum Silicate; Albite, ordered; SQ: 5 [%]; Anorthic; C-1
K Al Si3 O8; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 13 [%]; Monoclinic; C2/m
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c

Příloha č. 2: TG-DTA

DSC TGA

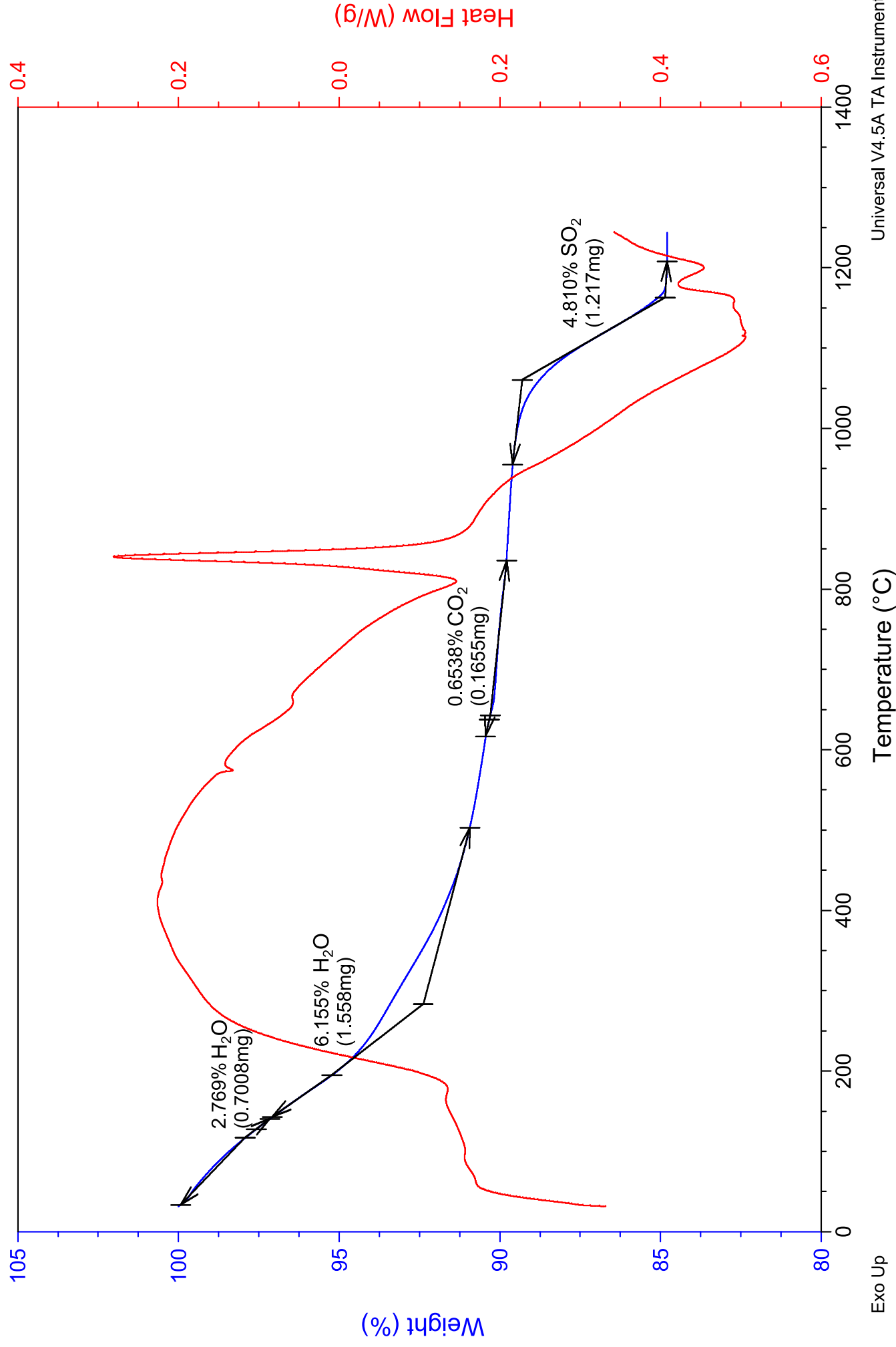
Vzorek: 02 referenční

Hmotnost: 22.8910 mg



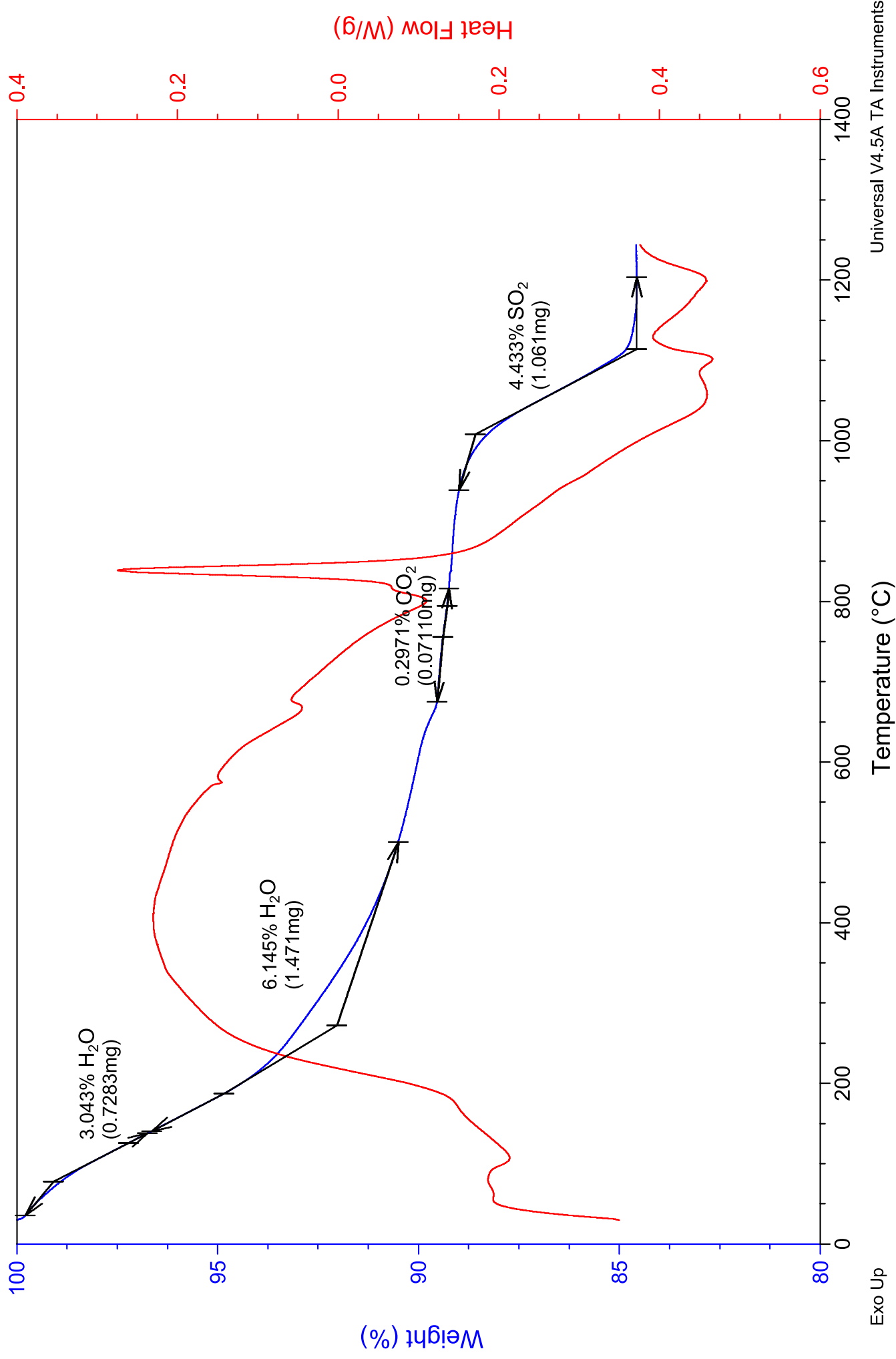
Vzorek: 3 % Elkem (7 E)
Hmotnost: 25.3060 mg

DSC TGA



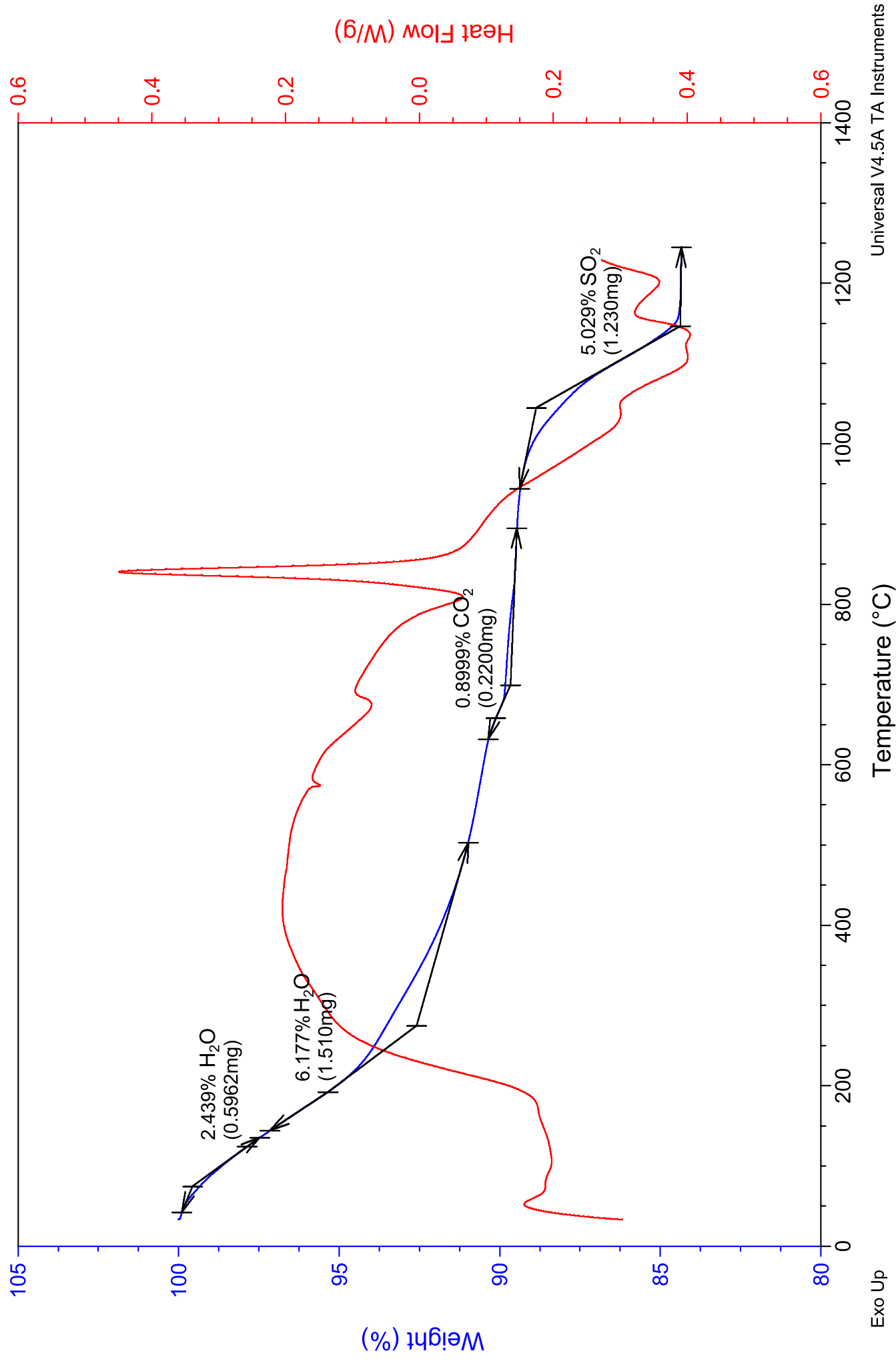
Vzorek: 20 % Elkem (10 E)
Hmotnost: 23.9350 mg

DSC TGA



Vzorek: 10 % Grace Davison (19 G)
Hmotnost: 24.4490 mg

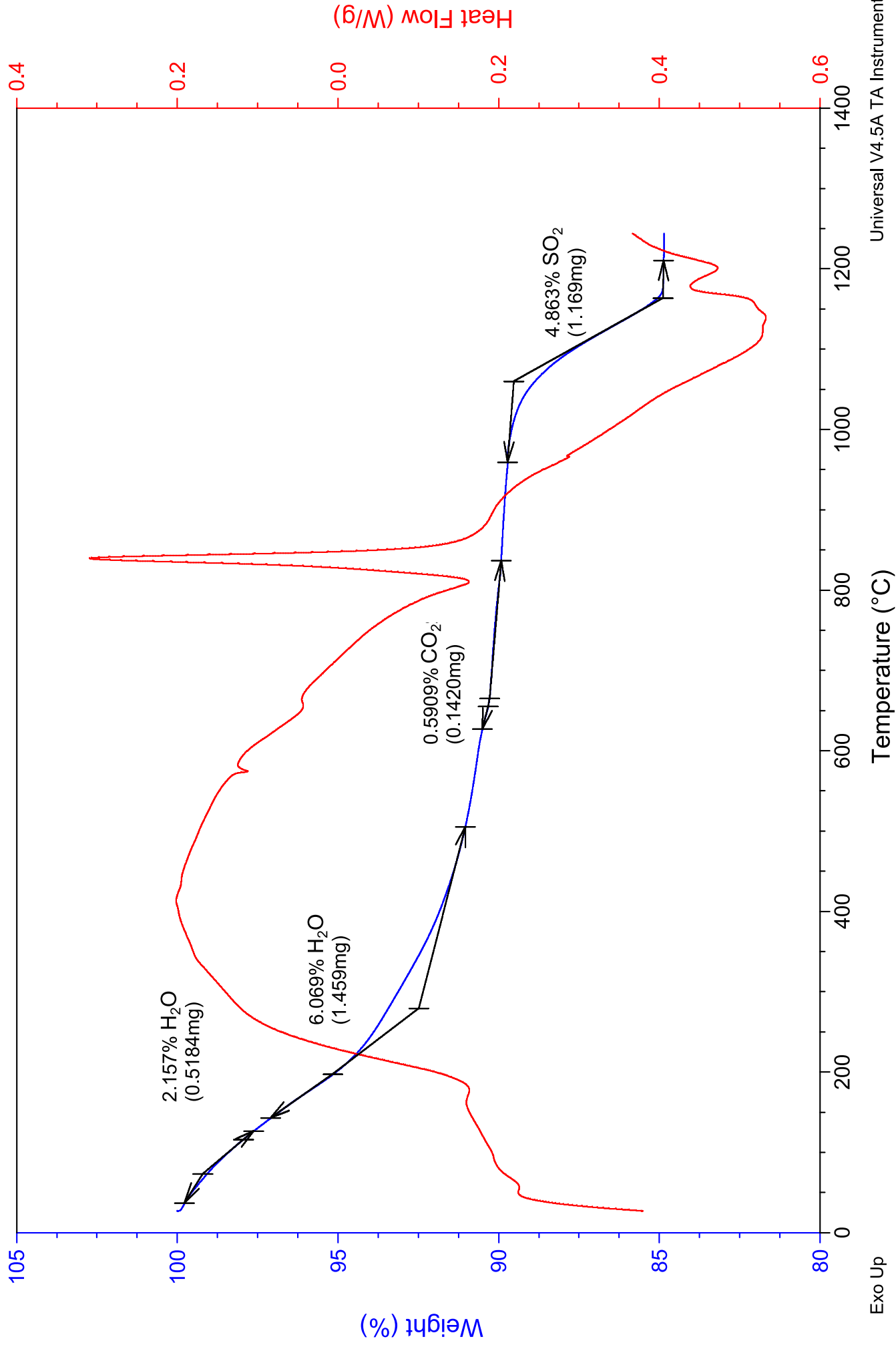
DSC TGA



Vzorek: 10 % Sikron (12 S)

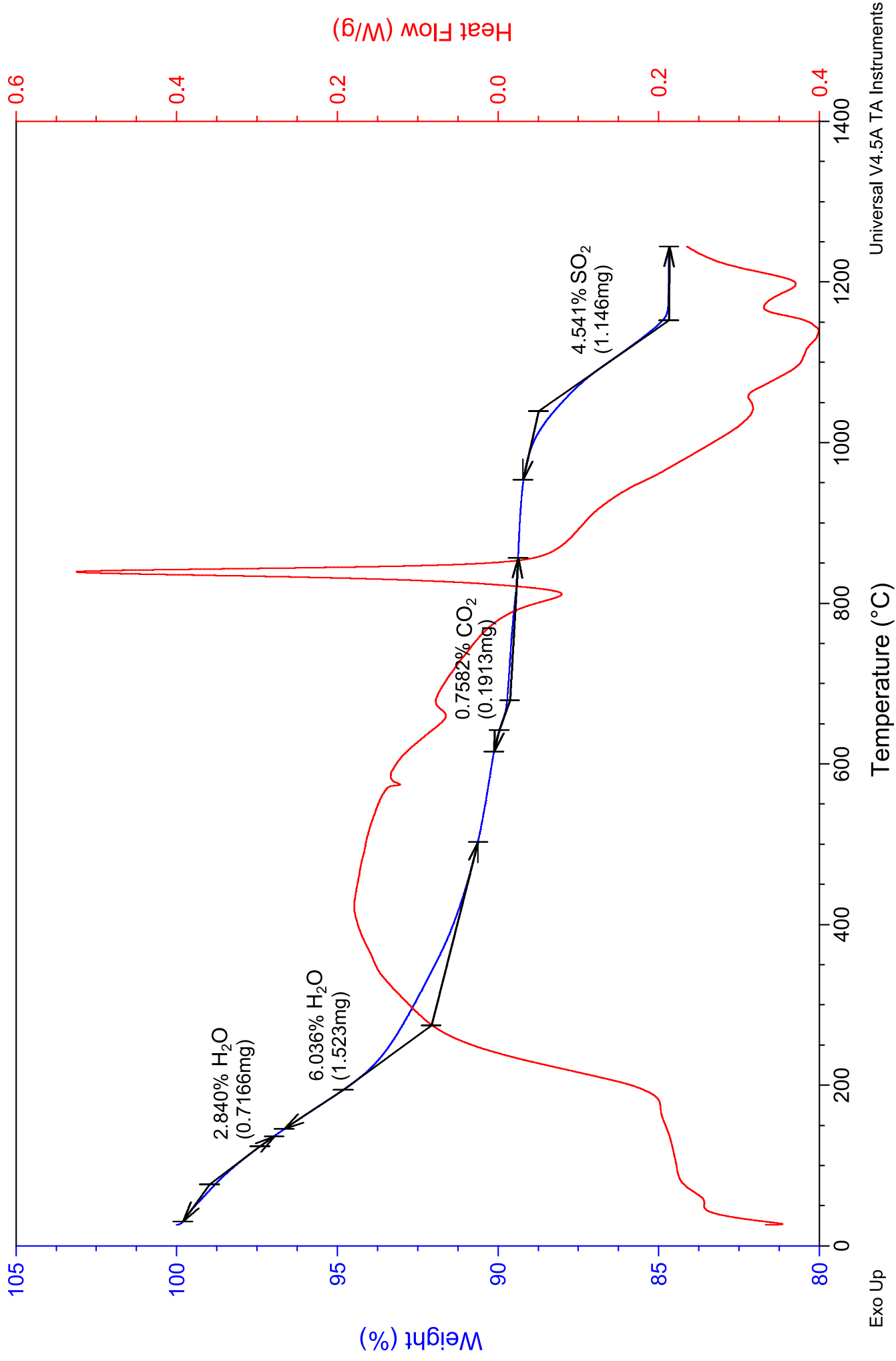
Hmotnost: 24.0370 mg

DSC TGA



Vzorek: 20 % Sikron (14 S)
Hmotnost: 25.2350 mg

DSC TGA



Exo Up

Temperature (°C)

Universal V4.5A TA Instruments